A. O. 10.247

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francis MARINELLI

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

UN MODÈLE THÉORIQUE DE DESCRIPTION DES HALOGÉNURES ALCALINS A L'ÉTAT SOLIDE

Soutenue le 30 Septembre 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. A. JULG ..... PRÉSIDENT

G. BERTHIER .....
L. PUJOL ..... EXAMINATEURS
G. DEL RE .....

... Entre la certitude et le doute,
un souffle ...

Omar Kheyyâm.

A MES PARENTS

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francis MARINELLI

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

UN MODÈLE THÉORIQUE DE DESCRIPTION DES HALOGÉNURES ALCALINS A L'ÉTAT SOLIDE

Soutenue le 30 Septembre 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. A. JULG ..... PRÉSIDENT

G. BERTHIER .....
L. PUJOL ..... } EXAMINATEURS
G. DEL RE .....

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

(AIX-MARSEILLE I)

-oOo-

PERSONNEL ENSEIGNANT

(U.E.R. Scientifiques)

Professeurs titulaires

MM.	BIZOUARD Michel	Physique
	BLANCHARD André	Mathématiques générales
Mme	BLANCHARD Christiane	Mathématiques
MM.	BODIOU Georges	Mathématiques appliquées
	BODOT Hubert	Chimie
	BONNEAU Marcel	Mathématiques
	CADILHAC Michel	Physique
	CARPENI Georges	Chimie
	CASAL Pierre	Mécanique rationnelle et appliquée
Mle	CLARION Claire	Mécanique des fluides
MM.	DESNUELLE Pierre	Chimie Biologique
	DOUCET Yves	Physique
	FAVRE Alexandre	Mécanique de l'atmosphère et météorologi
	FEHRENBACH Charles	Astronomie
	FOURES Léonce	Mathématiques
	FRAISSE Roland	Mathématiques
Mme	FURNESTIN Marie-Louise	Biologie animale
MM.	GIRARDIE Adrien	Zoologie
	GOUVERNET Claude	Géologie appliquée
	HERVE Jacques	Electronique
	HUGON Maurice	Psycho-physiologie
	JULG André	Chimie théorique
	LAFFITTE Marc	Chimie
	MALE Damien	Physique
	MANDELBROJT Jacques	Physique
	MARCHIS MOUREN Guy	Chimie biologique
	MERIGOUX Roger	Physique Industrielle
	NAUDET Maurice	Chimie des corps gras
	NEGRE Robert	Biologie végétale
	SIMON Claude	Physiologie animale
	SOURIAU Jean-Marie	Méthodes mathématiques de la physique
Mme	TAXY Suzanne	Géologie historique
MM.	VALENSI Jacques	Mécanique expérimentale des fluides
	VISCONTI Antoine	Physique Théorique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547005_0011

Professeurs sans chaire

MM.	BOREL Fernand	Techniques mathématiques de la physique
	BOUDET Roger	Mathématiques
Mle	CATZIGRAS France	Géologie historique
Mle	CHANDEBOIS Rosine	Biologie animale
M.	COMBET Serge	Chimie
Mme	DELACHE Solange	Mathématiques
MM.	FEUGEAS Claude	Chimie
	FOUGEREAU Michel	Biochimie
	GILLET André	Mathématiques
	GUENOCHE Henri	Mathématiques appliquées
	GUERMEUR Robert	Physique
	HALBWACHS Francis	Physique
	HENNEQUIN Jacques	Electronique
	MANUCEAU Jérôme	Mathématiques
	MERDY Henri	Physique
Mle	PICHENOT Mathilde	Biologie végétale
M.	SARDA Louis	Biochimie
Mme	SIRUGUE Madeleine	Physique
M.	TACHOIRE Henri	Chimie

Maîtres de Conférences

MM.	BELAICH Jean-Pierre	Microbiologie
	BENARROCHE Marcel	Physique
	BENLIAN David	Chimie de coordination
	CASALOT André	Chimie
	CRESP Jean	Biologie animale
	DELAAGE MIchel	Biochimie
Mle	DETRAZ Jacqueline	Mathématiques
MM.	FARDOUX Gérard	Mathématiques
	LAVAGNE André	Biologie végétale
	MARTINET Bernard	Mathématiques
	MOULINS Maurice	Biologie végétale
	PUJOL Louis	Chimie
	PUJOL Rémy	Psycho-physiologie
	SOUBLIN Jean-Pierre	Mathématiques
	STREIFF Roland	Chimie

Chargés d'enseignement

M.	DELEUIL Roger	Physique

Monsieur le Professeur A. JULG m'a accueilli au laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Provence et a assumé patiemment la direction de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses encouragements, sa bienveillance et les conseils dont il m'a fait bénéficier.

Messieurs G. BERTHIER, Directeur de Recherches au C.N.R.S., L. PUJOL, Maître de Conférences et G. DEL RE, Professeur, m'ont aidé de leurs remarques. Je les remercie vivement du temps qu'ils m'ont consacré et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Ma gratitude va à Madame J. BAUDET dont j'ai apprécié l'aide et la courtoisie lors de mes déplacements au C.I.R.C.E.
Ce travail doit beaucoup à tous ceux qui m'ont témoigné de l'amitié et m'ont fait part de leurs avis et critiques.

Il m'est agréable enfin de remercier ceux qui avec amabilité et efficacité ont assuré la réalisation matérielle de ce mémoire : Madame SEBBAH, Messieurs GRECH et LERDA-DUTTO.

INTRODUCTION

-oOo-

Un des problèmes fondamentaux concernant l'étude de l'état solide est la connaissance pour un grand nombre de composés de leur structure cristalline. Les études théoriques en vue de justifier, sinon de prévoir celle-ci, ont surtout porté sur les métaux et sur les cristaux obtenus par l'association d'éléments présentant une forte différence d'électronégativité : halogénures, oxydes et sulfures, alcalins ou alcalino-terreux... Ces composés sont qualifiés de "ioniques" par la théorie classique dont les bases furent établies par MADELUNG (1) et BORN (2).
Suivant celle-ci, le cristal est constitué par un empilement régulier d'ions positifs et négatifs assimilés à des sphères rigides.
Il s'exerce alors entre eux des forces d'attraction d'origine électrostatique :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} \qquad /1a/$$

où e_i et e_j sont les charges attribuées à chaque ion, r_{ij} la distance entre les centres.
Après évaluation des différentes sommes (3,4,5), l'expression de l'énergie électrostatique par mole pour les cristaux ayant deux sortes d'atomes devient :

$$E_{el} = - N_A \frac{A}{r} e^+ e^- \qquad /1b/$$

N_A : nombre d'AVOGADRO,

A : constante de MADELUNG caractéristique du type de structure cristalline envisagée mais indépendante de la nature des ions,

e^+, e^- : les valeurs absolues des charges des ions positifs et négatifs si elles sont égales, ou si elles sont différentes : $e^+ = e^- = 1$

Si on se limitait à ces seules interactions électrostatiques, le système le plus stable serait obtenu pour une distance nulle entre les ions, ce qui serait en contradiction avec l'hypothèse initiale. Pour tenir compte de l'impénétrabilité des atomes, la théorie classique adjoint au potentiel attractif un terme de répulsion artificiel dont l'origine reste inexpliquée.

Cette force de répulsion doit être très faible à grande distance puis varier très rapidement lorsque les ions sont au contact. Pour cette raison, BORN (2) supposa que l'énergie de répulsion du cristal devait être de la forme :

$$E_r = \frac{B}{r^n} \qquad / 2 /$$

où B et n sont des constantes, r la distance entre deux ions différents les plus proches. La force associée à cette énergie est donc proportionnelle à $r^{-(n+1)}$.
L'énergie totale est considérée comme étant la somme des termes E_l et E_r, soit :

$$E = - N_A . \frac{Ae^+e^-}{r} + \frac{B}{r^n} \qquad /3a/$$

A l'équilibre, cette énergie doit être minimale :

$$\left(\frac{dE}{dr} \right)_{r_o} = N_A . \frac{Ae^+e^-}{r_o^2} - \frac{nB}{r_o^{n+1}} = 0 \qquad / 3b /$$

$$E = - N_A . \frac{Ae^+e^-}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \qquad / 3c /$$

Les valeurs de n sont déduites des mesures de compressibilité (6). La valeur adoptée le plus souvent est voisine de 9. Malgré les résultats acceptables obtenus à partir de cette théorie pour les énergies cohésives E (7) et les constantes élastiques, elle reste tout à fait empirique et ne peut être facilement généralisée, la valeur de n variant suivant le type de cristal et la nature des ions.

Par la suite, BORN et MAYER (8) remplacèrent le terme répulsif E_r par un autre choisi par analogie avec les études d'interaction entre atomes faites par la mécanique quantique (9)

$$E_r = a \exp (-r / \rho) \qquad /4a /$$

a et ρ étant des constantes.
Ce terme répulsif ne décrivant pas l'énergie d'interaction à grande distance de manière correcte, un terme attractif supplémentaire est alors introduit représentant l'énergie de VAN DER WAALS (10) du type :

$$E_v = - \Sigma_i \; \Sigma_{j<i} \; \frac{a_{ij}}{R_{ij}^6} \qquad / 4b /$$

La sommation porte sur toutes les paires d'ions, R_{ij} étant la distance entre deux ions dans le réseau. Ce terme est le premier d'une série représentant les interactions multipôles.

Malgré l'amélioration des résultats obtenus quant au calcul des énergies de cohésion, le modèle proposé reste artificiel et criticable.

Suivant cette théorie, la stabilité relative des différents types de structure cristalline doit être reliée à des considérations géométriques, à savoir le rapport des rayons ioniques. Si les ions ayant un volume donné viennent au contact l'un de l'autre dans les cristaux, il est possible d'attribuer à chacun d'eux un rayon ionique r_c (pour un cation), r_A (pour un anion) tel que :

$$d_{AC} = r_A + r_c \qquad / 5 /$$

où d_{AC} est la distance internucléaire d'équilibre déterminée expérimentalement. Plusieurs auteurs ont établi ainsi des tables de rayons ioniques : PAULING (11), GOLDSCHMIDT et HUGGINS-MAYER (6).

En première approximation, il est considéré que les cations de plus petit rayon s'entoureront du nombre maximal d'anions, une modification dans la structure du réseau cristallin se produisant lorsque le rapport r_c/r_A atteint une limite déterminée. Les résultats prévus par la théorie sont les suivants : le type de structure le plus stable est le :

-cubique à faces centrées (c.f.c.) si $\sqrt{2} - 1 < \frac{r_c}{r_A} < \sqrt{3} - 1$

- cubique centré (c.c) si $\frac{r_c}{r} > \sqrt{3} - 1$

Dans la série des halogénures alcalins en utilisant par exemple les valeurs proposées par GOLDSCHMIDT, nous constatons que pour divers composés, tels KF, RbF, CsF, Rb Cl , LiBr, RbBr, LiI (Li Cl suivant PAULING et HUGGINS-MAYER) nous ne sommes pas dans les limites indiquées auparavant.

D'autres critères plus élaborés que le schéma des sphères rigides ont été proposés se basant sur l'influence des termes de répulsion, sur l'étude des constantes élastiques ou les deux combinés (12).

Un autre fait montrant l'insuffisance du facteur stérique dans la détermination de la stabilité est la possibilité de changement du type de structure. A 451°, le chlorure de césium qui cristallisait dans le système de type c.c. devient c.f.c.. D'autres composés tels le chlorure, le bromure et l'iodure de rubidium sous l'action de la pression (13) passent inversement d'un type c.f.c. à c.c..

Or, ces transformations s'effectuent sans modification notable de la distance d'équilibre. Les valeurs obtenues pour les rapports des rayons ioniques, compte tenu du changement de coordinence ne justifient pas cette transformation.

Notre propos est, dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires, de réaliser une étude énergétique comparative dans la série des halogénures alcalins entre le type de réseau observé et le réseau hypothétique.

Pour cela, nous présentons un modèle théorique basé sur les considérations suivantes :

- la localisation parfaite des paires d'électrons autour des divers noyaux dans la théorie classique (schéma des sphères rigides) ne constitue qu'une approximation. Si on peut considérer que les électrons appartenant aux ions positifs M^+ du métal ainsi que ceux des couches internes des ions négatifs de l'halogène X^- sont effectivement localisés autour des noyaux correspondants, il n'en est plus de même pour ceux de la couche périphérique de ce dernier. Des méthodes expérimentales telles la résonance quadripolaire fournissent des renseignements sur la symétrie de la densité électronique autour des noyaux, même à l'état solide (14). Même dans les cas les plus défavorables, c'est à dire ceux pour lesquels le mot "ionique" a son sens le plus fort, la répartition électronique n'est pas sphérique. Pour le chlorure de sodium, une très faible résonance est observée, indiquant que les charges nettes ne sont pas rigoureusement unitaires. Pour améliorer la description du système, nous avons supposé que ces électrons périphériques étaient utilisés pour former des liaisons avec les atomes métalliques les plus proches.

- chaque type de cristal est considéré comme formé de cellules comportant chacune huit électrons de liaison et dans lesquelles l'atome d'halogène est placé en position centrale, les sites externes étant occupés par les atomes métalliques les plus voisins. Les fonctions de liaison dans une cellule sont construites sur les orbitales s et p de l'halogène; le métal intervient quant à lui par des orbitales respectant la symétrie du type de réseau considéré. Un tel modèle de description du cristal, en termes de liaisons localisées dans une cellule est donc intermédiaire entre le modèle à liaisons strictement localisées et dirigées (cas du diamant) et celui à liaisons totalement délocalisées (cas des métaux à l'état solide). Il présente également une analogie certaine avec des structures de molécules déficientes en électrons, par exemple le diborane.

Le but recherché à l'aide de ce modèle est double :

1°/ - retrouver l'accord avec l'expérience pour les halogénures alcalins étudiés, à savoir : les fluorures et chlorures de lithium, sodium et potassium en nous basant sur des considérations d'ordre énergétique et non plus stériques;

2°/ - montrer que le changement de coordinence (passage d'un système à un autre) peut être relié à des considérations d'ordre électronique.

Ce modèle présenté, nous allons donner une justification de ce choix, en indiquant ce qu'il apporte de nouveau par rapport à d'autres études antérieures.

Chapitre 1

CHOIX DE LA CELLULE DE BASE POUR UN CRISTAL MX

--oOo--

I - INTRODUCTION

Deux types de théories peuvent être utilisées en mécanique quantique en vue de l'étude de l'état solide :

- l'une est basée sur le concept de bandes développé par BLOCH (15). Les méthodes utilisées sont celle de WIGNER-SEITZ (16, 17) pour les métaux alcalins, celle des ondes planes orthogonalisées (OPW) s'appliquant à une gamme très étendue de cristaux. De telles méthodes sont valables lorsque la symétrie de translation du cristal n'est pas altérée.

- l'autre est basée sur l'approximation de HEITLER-LONDON.

Les premiers traitements quantiques sont ceux de HYLLERAAS (18) et de LANDSHOFF (19). Ce dernier a traité le problème du cristal de chlorure de sodium type c.f.c. dans le cadre de l'approximation ionique, par la méthode de HEITLER-LONDON. Il construit la fonction d'onde totale sur celle des ions libre Cl^- et Na^+, en utilisant pour ces derniers les fonctions radiales respectivement déterminées par FOCK et PETRASHEN (20) et par HARTREE D.R. et W. (21). Il calcule ainsi l'énergie de cohésion du cristal; afin de tenir compte de la déformation des ions dans le cristal, LANDSHOFF introduit des termes de polarisation (6). Par la suite, LOWDIN (22) et son école (23) ont effectué des calculs d'énergie de cohésion en donnant un traitement complet du problème du recouvrement entre ions différents. JANSEN étudie les interactions d'échange entre trois ions par une méthode de perturbation (24).

De telles interprétations ignorent cependant l'existence d'une force cohésive supplémentaire. Celle-ci provient de ce que les électrons des couches externes des ions négatifs peuvent être mis en commun avec les ions métalliques proches.

Cette force est qualifiée d'homopolaire par MOTT et GURNEY (25). Pour tenir compte de cet effet, GRIMLEY utilise une base développée sur les fonctions 2 p d'un halogène et 2 s de l'ion métallique pour une étude théorique du fluorure de lithium (26). Une telle base reste cependant insuffisante à cause de la proximité des niveaux atomiques excités du métal. D'autre par, le calcul même soulève quelques difficultés de principe dues aux dimensions quasi- infinies du cristal. Le but, en reprenant ce problème, est d'obtenir une description en termes de liaisons localisées et dirigées plus maniables, en étendant parallèlement la base de départ.

II - EXTENSION DE LA BASE

Nous envisagerons d'une manière générale, les divers cristaux $(MX)_\infty$. Dans le tableau (I) se trouvent rassemblées les valeurs des énergies (en eV) des premiers états électroniques des atomes alcalins (27, 28) et dans le tableau (2) celles d'un électron s, p, d, ou f dans les ions halogénures F^- et Cl^- déterminées à partir des données spectroscopiques (29)

Lithium		Sodium		Potassium		Rubidium		Césium	
4f	- 0,85	4f	-0,85	4f	-0,85	4f	-0,85	4f	-0,85
3d	- 1,51	4p	-1,40	5p	-1,27	6p	-1,23	7p	-1,18
3p	- 1,55	3d	-1,52	3d	-1,66	6s	-1,68	7s	-1,59
3s	- 2,01	4s	-1,95	5s	-1,72	4d	-1,77	5d	-2,08
2p	- 3,53	3p	-3,04	4p	-2,71	5p	-2,58	6p	- 2,44
2s	- 5,37	3s	-5,14	4s	-4,32	5s	-4,16	6s	- 3,87

TABLEAU (I)

	s	p	d	f
F^-	- 38,0	- 22,4	- 1,6	-0,9 ?
Cl^-	- 25,0	- 16,0	- 1,2	-0,9 ?

TABLEAU (2)

Il ressort de la comparaison entre ces deux tableaux que si pour le métal l'introduction d'orbitales d ou f à côté des orbitales s et p s'impose, il en est tout autrement pour l'halogène pour lequel les niveaux d ou f sont très éloignés des niveaux s et p.
Cette dissymétrie dans la structure des atomes va nous permettre d'imaginer un schéma amélioré.

III -SCHEMAS DE BASE

La participation des atomes métalliques à la formation de liaisons avec l'halogène permet l'isolement d'unités cellulaires de base respectant le type de symétrie du réseau. Ces dernières sont construites autour de l'halogène X en position centrale.

A - Système type c.f.c. :

Chaque atome d'halogène est entouré de six atomes M. Pour le métal M, la symétrie du cristal nécessite l'utilisation de six orbitales identiques t_i pointant vers les divers halogènes. Chaque cellule est donc formée d'éléments XM_6 octaédriques construits à partir de six orbitales t_i issues des divers atomes M et des orbitales s, p_x, p_y et p_z de l'atome X central (schéma I).

B - Système type c.c.:

Les éléments de base seront du type XM_8 cubiques. Chaque atome M devra posséder huit orbitales identiques t_i pointant vers les huit atomes X voisins (schéma II).

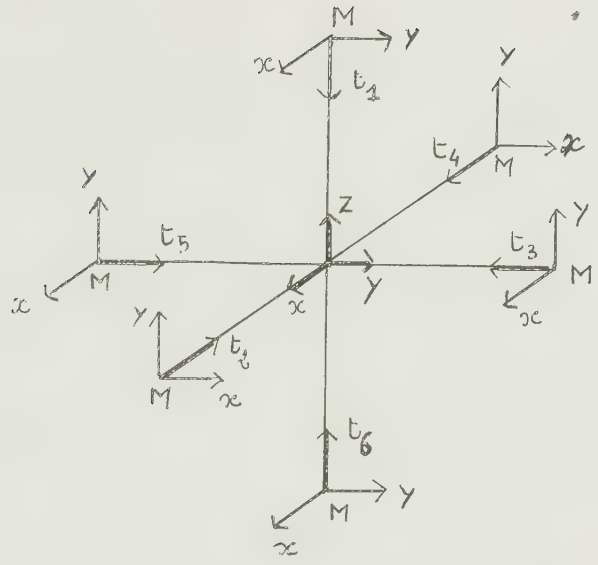


Schéma I

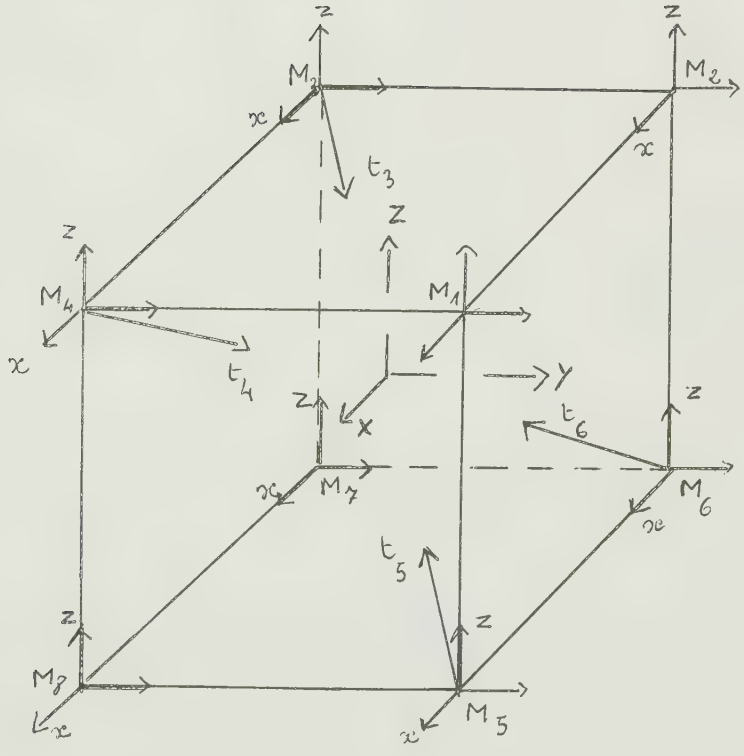


Schéma II

C - Détermination des orbitales hybrides t du métal

Dans les deux cas considérés, nous devons remplacer les fonctions de base du métal à savoir l'orbitale s de l'électron de valence, les trois orbitales p, les cinq d et les sept f des plus bas niveaux excités par des combinaisons linéaires de manière à obtenir un jeu d'orbitales hybrides t_i convenablement orientées dans l'espace et déterminées à l'aide de la théorie des groupes. L'octaèdre régulier (élément de type XM_6) et le cube (élément de type XM_8) possédant 48 opérations de symétrie appartiennent au groupe ponctuel O_h.

L'ensemble des six (pour l'octaèdre) et huit (pour le cube) orbitales t du métal forme une base pour une représentation réductible Γ_σ du groupe O_h. Si l'on désigne par :

- le symbôle R une symétrie du groupe
- $\hat{O}_R$ l'opérateur représentant la symétrie R

l'effet de $\hat{O}_R$ sur tout vecteur de la base t_k est tel que (30)

$$\hat{O}_R\, t_k = \sum_j \left[\underline{D}(R)\right]_{jk} t_j \qquad /6\ a\ /$$

La sommation j portant sur l'ensemble des vecteurs de base. $|D(R)|$ est la matrice représentant $\hat{O}_R$ dans Γ_σ. Le caractère de R dans Γ_σ est :

$$\chi(R) = \sum_j |D(R)|_{jj} \qquad /6\ b\ /$$

Nous obtenons ainsi, pour Γ_σ l'ensemble des caractères dans les deux cas considérés :

O_h	I	$8C_3$	$6C'_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6s_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ oct	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_σ cub	8	2	0	0	0	0	0	0	0	4

Une telle représentation Γ_σ peut être décomposée en une somme de représentations irréductibles du groupe Γ_i; le nombre de fois où Γ_i apparaît dans la réduction de Γ_σ est :

$$a_i = \frac{1}{g} \Sigma \chi(R) \chi_i(R) \qquad /6c /$$

où g représente le nombre d'opérations du groupe, soit 48 et $\chi_i(R)$ le caractère de R dans la représentation Γ_i
D'où le résultat de la décomposition de $\Gamma_\sigma$oct et $\Gamma_\sigma$cub :

$$\Gamma_\sigma{}^{oct} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

$$\Gamma_\sigma{}^{cub} = A_{1g} \oplus T_{2g} \oplus A_{2u} \oplus T_{1u}$$

les diverses orbitales du métal formant des bases pour les Γ_i du groupe O_h, il est possible de déterminer celles qui vont intervenir dans les hybrides des deux types de structures envisagées :

A_{1g}	E_g	T_{2g}	A_{2u}	T_{1u}	T_{2u}
s	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}	f(xyz)	p_x, p_y, p_z $f(\partial_1), f(\partial_2), f(\partial_3)$	$f(\varepsilon_1), f(\varepsilon_2), f(\varepsilon_3)$

TABLEAU (3)

Les notations ∂ et ε pour les fonctions f sont celles de BETHE (31).

Dans les deux cas considérés, nous avons deux groupes d'orbitales hybrides possibles,

- pour la structure octaédrique : sp_3d_2 ou sd_2f_3
- pour la structure cubique : sp_3d_3f ou sd_3f_4

qui ont exactement les mêmes propriétés de symétrie. En réalité, l'atome M devrait utiliser une combinaison de deux ensembles (p_x, p_y, p_z)

et ($f_{\partial 1}$, $f_{\partial 2}$, $f_{\partial 3}$), la composition pondérale de chaque orbitale dans l'hybride étant : (32,33)

$$s^{1}p^{3n}\,d^{2}\,f^{3-3n} \qquad \text{pour le c.f.c.}$$

$$s^{1}p^{3n}\,d^{3}\,f^{4-3n} \qquad \text{pour le c.c.}$$

avec n variant entre 0 et 1.

Cependant, les orbitales 4 f utilisées ayant une énergie supérieure (Tableau I) à celle des orbitales p dans toute la série des alcalins, nous choisirons comme base de la représentation T_{2u} les trois fonctions p, soit n=1. La structure générale des hybrides sp_3d_2 et sp_3d_3f est alors :

$$t^{oct} = as + bp_x + cp_y + dp_z + ed_{z^2} + gd_{x^2-y^2}$$

$$t^{cub} = a's + b'p_x + c'p_y + d'p_z + e'd_{xz} + g'd_{yz} + h'd_{xy} + k'f_{xyz}$$

Par application des opérations du groupe sont déterminés les divers paramètres, d'où l'expression respectivement des six et huit hybrides identiques pointant vers :

- les demi-axes de coordonnées : type sp_3d_2 (34) par exemple :

$$t(z^{+}) = \frac{1}{\sqrt{6}}\,s + \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}\,d_{z^2}$$

$$t(x^{-}) = \frac{1}{\sqrt{6}}\,s - \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}\,d_{z^2} + \frac{1}{2}\,d_{x^2-y^2}$$

z^{+} et x^{-} désignant la direction principale de l'hybride.

- les sommets d'un cube : type sp_3d_3f

$$t = \frac{1}{\sqrt{8}}\,\left|s+\varepsilon\,(p_x+p_y+p_z+d_{xz}+d_{yz}+d_{xy}+f_{xyz})\right|$$

avec $\varepsilon = 1$ pour $x, y, z > 0$

$xy, xz, yz > 0$

$xyz > 0$

et $\varepsilon = -1$, dans les cas contraires,

ceci suivant la direction envisagée dans l'espace.

L'hybridation cubique nécessite donc l'utilisation d'orbitales f, à savoir la fonction f_{xyz} qui possède elle-même la symétrie du cube.

Ces diverses hybrides sp_3d_2 et sp_3d_3f possèdent une symétrie de révolution.

D - Remarque :

Le fait de considérer chaque cellule constituée d'éléments comportant l'atome X enposition centrale peut sembler arbitraire. Supposons chaque micro-cristal être du type MX_6 ou MX_8, les positions étant alors inversées.

Dans cette hypothèse, le métal peut être hybridé ou non, mais par contre, l'hybridation de l'halogène est nécessaire. Or, l'intervention des orbitales atomiques d et f de cet atome semble peu probable d'après les résultats du tableau (2) D'autre part, le nombre des électrons dans les diverses cellules, leur répartition sur les fonctions moléculaires semblent difficilement déterminables.

Il apparaît donc que le modèle proposé loin d'être intuitif soit une conséquence de la structure électronique dissymétrique des atomes X et M.

IV - DETERMINATION DES FONCTIONS D'ONDE MOLECULAIRES

Suivant l'approximation utilisée pour l'étude des complexes (35, 36), nous supposerons que les électrons des couches internes restent situés sur leurs orbitales de départ et ne sont pas affectés par la formation de liaisons à l'intérieur de la cellule. Nous négligerons également les termes d'énergie d'interaction entre les orbitales des couches internes et de valence.

Les électrons des couches externes vont se placer sur des fonctions moléculaires ϕ_i s'étendant sur les atomes d'une cellule. Ces orbitales moléculaires sont construites sur les fonctions atomiques de base χ_p définies suivant l'approximation LCAO :

$$\phi_i = \sum_{p=1}^{m} c_{ip} \chi_p \qquad / 7a /$$

où les c_{ip} sont des coefficients inconnus, m étant le nombre d'orbitales atomiques de base.

Dans notre cas, le problème de la détermination des fonctions moléculaires se trouve être considérablement réduit. Les différentes orbitales moléculaires ϕ_i devront en effet respecter les propriétés de symétrie des deux types de cellules et engendrer des représentations irréductibles du groupe O_h.

- Structure c.f.c.

Dans une cellule, les six hybrides t_i de chaque atome M, pointant vers l'atome X forment une base pour une représentation réductible Γ_M^σ du groupe O_h. Celle-ci peut se décomposer en :

$$\Gamma_M^\sigma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

Les combinaisons linéaires des t_i qui forment des bases appropriées pour ces représentations irréductibles sont :

$$\rho_1 (A_{1g}) = \sum_{i=1}^{6} t_i$$

$$\rho_2 (T_{1u}) = (t_1 - t_6)$$

$$\rho_3 (T_{1u}) = (t_2 - t_4)$$

$$\rho_4 (T_{1u}) = (t_3 - t_5)$$

$$\rho_5 (E_g) = (2t_1 - t_2 - t_3 - t_4 - t_5 + 2t_6)$$

$$\rho_6 (E_g) = (t_2 - t_3 + t_4 - t_5)$$

La numérotation des indices est conforme au schéma I. Les fonctions ρ_l doivent être associées aux orbitales atomiques χ_l de l'halogène qui appartiennent aux mêmes représentations irréductibles: conformément aux résultats du tableau (III). Les combinaisons linéaires χ_l et ρ_l donneront des orbitales moléculaires de la forme :

$$\phi_l = a_l \chi_l + b_l \rho_l \qquad / 7b /$$

Les diverses fonctions ϕ_l sont normées et orthogonales, alors que les ρ_l ne sont pas normées.
Dans l'état fondamental, les huit électrons se placeront sur les quatre orbitales moléculaires liantes de plus basse énergie, à savoir $\phi_1(A_{1g})$, $\phi_2(T_{1u})$, $\phi_3(T_{1u})$, $\phi_4(T_{1u})$
La stabilité du cristal se trouve assurée par les paires p des halogènes qui lient les deux atomes alcalins vers lesquels pointent ces orbitales et par la paire s qui lie ensemble les six atomes M voisins.

- Structure c.c. : A l'état fondamental, les diverses orbitales moléculaires seront de la forme :

$$\phi_1(A_{1g}) = c_1\, ns + d_1 \sum_{i=1}^{8} t_i$$

$$\phi_2(T_{1u}) = c_2\, np_z + d_2(t_1+t_2+t_3+t_4-t_5-t_6-t_7-t_8)$$

$$\phi_3(T_{1u}) = c_2\, np_x + d_2\,(t_1+t_4+t_5+t_8-t_2-t_3-t_6-t_7)$$

$$\phi_4(T_{1u}) = c_2\, np_y + d_2\,(t_1+t_2+t_5+t_6-t_3-t_4-t_7-t_8)$$

Ainsi, un tel modèle revient à décrire le cristal d'halogénure alcalin en termes de liaisons localisées non plus sur l'ion halogénure central mais sur une cellule. De plus, la base de fonctions atomiques a été étendue par rapport au modèle ionique, ce qui est une façon d'introduire la polarisation des ions X^-.

V - METHODE DE CALCUL :

A - Théorie générale

Soit un système de N électrons de valence. La fonction d'onde totale Ψ (1, 2,--N) pour un état particulier du système, respectant l'indiscernabilité des particules peut être représentée par une combinaison de déterminante de SLATER (37), un déterminant étant de la forme :

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ & & & \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & & \psi_N(N) \end{vmatrix} \qquad / 8a /$$

où ψ_i (j) représente la $i^{ème}$ spin orbitale, fonction des coordonnées d'espace et de spin du $j^{ième}$ électron. Les diverses ψ_i sont supposées être de simple produit de fonctions de spin α ou β, et d'espace ϕ_i (les orbitales moléculaires, par exemple) :

$$\psi_i(1) = \phi_i(x_1, y_1, z_1)\ \alpha\ (\sigma_1) = \overset{+}{\phi}_i(1) \qquad / 8b /$$

ou $$\psi_i(1) = \phi_i(x_1, y_1, z_1)\ \beta\ (\sigma_1) = \bar{\phi}\ (1) \qquad / 8c /$$

Si le système possède un état fondamental symétrique, la fonction associée à cet état, dans l'approximation d'un simple déterminant sera :

$$\Psi_o(1, 2, .. N) = |\overset{+}{\phi}_1(1)\ \bar{\phi}_1(2)\ \overset{+}{\phi}_2(3) \ldots \overset{+}{\phi}_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)|$$

avec 2n=N, les ϕ_i formant une base orthonormée.

Chaque particule est donc décrite par une fonction mono-électronique, c'est-à-dire qu'il n'est pas tenu compte de la corrélation électronique. La forme générale des orbitales moléculaires est donnée dans l'équation / 7a /.

L'opérateur hamiltonien pour le système, si l'on omet les termes d'interaction nucléaire est :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}^c(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=j=1}^{N\,\prime} \frac{1}{r_{ij}} \qquad / 9a /$$

où le prime sur le signe de sommation indique que les termes i = j doivent être omis. $\hat{H}^C$ est un opérateur monoélectronique :

$$H^C(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{U}(i) = \hat{T}(i) + \hat{U}(i) \qquad / 9b /$$

$\hat{T}(i)$: opérateur cinétique relatif à la particule i

$\hat{U}(i)$: opérateur potentiel représentant les interactions entre l'électron i et le coeur (noyaux et électrons internes).

L'expression de l'énergie de l'état fondamental, obtenue en combinant les équations / 9a / et / 8d / est : (38)

$$E = 2 \sum_{i=i}^{n} H_i^C + \sum_{i,j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad / 9c /$$

où J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les termes coulombien et d'échange.

L'expression / 9c / peut être réécrite sous la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n} H_c^i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \langle \phi_i | 2\hat{J}_j - \hat{K}_j | \phi_i \rangle \qquad / 9d /$$

en définissant les opérateurs coulombien $\hat{J}_j$ et d'échange $\hat{K}_j$:

$$\hat{J}_j \phi_i (1) = \int \phi_j^* (2) \phi_j (2) \frac{1}{r_{12}} d\zeta_2 \, \phi_i(1) \qquad / 9e /$$

$$\hat{K}_j \phi_i (1) = \int \phi_i^* (2) \phi_j (2) \frac{1}{r_{12}} d\zeta_2 \, \phi_j(1) \qquad / 9f /$$

de sorte que :

$$\langle \phi_i \hat{J}_j \phi_i \rangle = J_{ij} \quad \text{et} \quad \langle \phi_i \hat{K}_j \phi_i \rangle = K_{ij}$$

A partir de / 9c / nous définissons l'opérateur de FOCK :

$$\hat{F} = \hat{H}^c + \sum_{j=1}^{n} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \qquad / 10a /$$

et $$E = \sum_{i=1}^{n} \hat{H}_i^c + \langle \phi_i \hat{F} \phi_i \rangle \qquad / 10b /$$

Suivant ROOTHAAN (39) il est possible de trouver $\hat{F}$ tel que :

$$\hat{F} \phi_i = e_i \phi_i \qquad / 11a /$$

pour tous les ϕ_i. L'équation / 11a / est une pseudo équation aux valeurs propres car $\hat{F}$ et les ϕ_i dépendent des coefficients c_{ip}.
La minimisation de l'énergie totale, après avoir exprimé les ϕ_i en fonction des orbitales de base χ_p, par rapport aux divers coefficients c_{ip} conduit au système linéaire homogène :

$$\sum_{p=1}^{m} c_{ip} (F_{pq} - e_i S_{pq}) = 0, \qquad q=1 \text{ à } m \qquad / 11b /$$

soit, sous forme matricielle : $C\ F = E\ C\ S$ / 11c /

Ce système admet une solution non nulle si :

$$\det |F_{pq} - e_i S_{pq}| = 0 \qquad / 11d /$$

$$F_{pq} = \langle \chi_p \hat{F} \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p \chi_q \rangle$$

La résolution de l'équation séculaire / 11d / permet de trouver les termes e_i et les divers coefficients c_{ip}. Les divers éléments de matrice de F nécessitant la connaissance des vecteurs c_{ip}, il est nécessaire d'utiliser un processus itératif à partir d'un jeu de coefficients arbitrairement choisi jusqu'à obtention de la convergence. Lorsque celle-ci est réalisée, l'opérateur $\hat{F}$ est dit 'self consistent' et l'énergie totale a pour expression :

$$E = \sum_{i=1}^{n} (H_i^c + e_i) \qquad / 12 /$$

e_i représentant l'énergie électronique associée à une orbitale moléculaire ϕ_i.

B - Détail des calculs :

Dans les deux cas étudiés, la symétrie moléculaire a été utilisée afin de factoriser /11b/ en équations matricielles secondaires associées aux représentations particulières du groupe O_h. Ces équations sont du type :

$$a_i \left| \langle \chi_i \hat{F} \chi_1 \rangle - e_i \right| + b_i \left| \langle \chi \hat{F} \rho_i \rangle - \langle \chi_i \rho_1 \rangle e_i \right| = 0$$

$$a_i \left| \langle \chi_i \hat{F} \rho_1 \rangle - \langle \chi_i | \rho_i \rangle e_i \right| + b_i \left| \langle \rho_i \hat{F} \rho_i \rangle - \langle \rho_i \rho_i \rangle e_i \right| = 0$$

i variant de 1 à 4. Développant les divers éléments de matrice en fonction des orbitales χ_1 de l'halogène et t_k du métal, nous obtenons une série d'équations linéaires homogènes correspondant à A_{1g} et trois autres à T_{1u}.

Avant de déterminer les énergies électroniques des diverses cellules, nous allons rechercher une base de fonctions adéquate pour les diverses orbitales atomiques de base.

Chapitre II

DETERMINATION DES FONCTIONS ATOMIQUES DE BASE

-oOo-

La détermination de la partie radiale des orbitales est d'une grande importance pour les calculs numériques, puisque toutes les intégrales sont évaluées à l'aide de ces orbitales.

I - GENERALITES

Dans l'approximation des particules indépendantes, les fonctions d'onde atomiques décrivant chaque électron sont du type :

$$\chi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\ Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad / 13a /$$

La partie angulaire $Y_{lm}(\theta,\phi)$ représente l'harmonique sphérique définie par (40) :

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \Theta_{lm}(\theta)\ \Phi_m(\phi) \qquad / 13b /$$

où

$$\phi_m(\phi) = (2\pi)^{-1/2}\ e^{i\,m\,\phi}$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \varepsilon_m \left[\frac{(2l+1)}{2}\ \frac{(l-|m|!)}{(l+|m|!)}\right]^{1/2} \rho_l^{|m|}(\cos\theta) \qquad / 13c /$$

$$\varepsilon_m = (-1)^m \quad \text{si} \quad m > 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_m = 1 \quad \text{si} \quad m < 0$$

$\Theta_{l,m}(\theta)$ représente le polynôme de LEGENDRE associé de premier ordre normé, défini en utilisant la convention de phase de CONDON-SHORTLEY. L'harmonique sphérique est fonction propre de l'opérateur moment cinétique.

Pour la partie radiale $R_{nl}(r)$, l'équation de SCHRÖDINGER pour un atome n'étant intégrable que dans le cas mono-électronique, seules des solutions approchées peuvent être envisagées. Les fonctions radiales sont, soit :

1) Numériques : proposées par HARTREE et FOCK : méthode S.C.F. appliquée aux atomes (41, 42). Si les résultats obtenus au point de vue énergétique sont satisfaisants, les calculs mis en jeu sont très longs. De plus, les fonctions obtenues par intégration numérique se prêtent mal à des calculs ultérieurs.

2) Analytiques :

- du type S.T.O. (SLATER type orbital)

$$R_{nl}(r) = A\, r^{n-1} \exp(-Z^* r/n^*) \qquad / 14a /$$

A est un facteur de normalisation, Z^* et n^* deux paramètres variationnels (43).

Par la suite, de nombreux auteurs (44, 45, 46) ont proposé des fonctions plus élaborées, se présentant comme des combinaisons linéaires des S.T.O.

- du type G.T.O. : (Gaussian type orbital) (47, 48)

$$R_{nl}(r) = A\, r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \qquad / 14b /$$

Ces fonctions présentent l'avantage de permettre des calculs très rapides. Par contre, une base G.T.O. devra être plus étendue qu'une S.T.O., ces fonctions décrivant mal l'allure de la vraie fonction d'onde au voisinage du noyau et à grande distance.

- du type "Even tempered" (49)

$$R_{kl}(r) = A\, r^{l} \exp(-\alpha_l \beta_l^k r^x) \qquad / 14c /$$

où l est le nombre quantique intervenant dans l'harmonique sphérique, k est un nombre entier quelconque, x est pris égal à 1 ou 2.

De telles fonctions peuvent être considérées comme des sous-groupes de S.T.O. ou de G.T.O. suivant la valeur choisie pour x. Elles présentent l'intérêt de mettre en évidence l'harmonique sphérique solide régulière :

$$\mathcal{Y}_{lm}(r, \theta, \phi) = r^l Y_{lm}(\theta, \phi)$$

intervenant dans les opérations de translation d'orbitales d'un centre sur un autre.
Dans cette étude, nous utiliserons exclusivement des fonctions S.T.O.

II - DETERMINATION DES ORBITALES DE VALENCE :

A - Introduction

Dans de nombreux problèmes de physique atomique, moléculaire et de l'état solide, les propriétés physiques d'un système sont essentiellement liées à la présence des Z électrons de valence ; de là l'idée de réduire les problèmes de (N + Z) particules à un de Z électrons.

Deux types de méthodes se sont développées permettant le traitement direct de ces électrons externes :

- celle du pseudo-potentiel dans laquelle les fonctions d'onde mono-électroniques des électrons de valence ne sont plus orthogonales à celles décrivant les électrons des couches internes. La condition d'orthogonalisation est introduite artificiellement de la manière suivante : le potentiel original d'HARTREEE-FOCK agissant sur chaque électron externe, V_{HF} est remplacé par un potentiel modifié (50, 51)

$$V_M = V_{HF} + V_R \qquad / 15 /$$

où V_R est le pseudo-potentiel. Ce dernier est un potentiel répulsif qui a pour effet d'interdire aux électrons de valence de pénétrer dans le coeur. Différents modèles ont été suggérés pour V_R (52, 53).

- celle du formalisme de l'hamiltonien effectif : (54) se différenciant de la méthode précédente par le fait que l'orthogonalité entre les orbitales est conservée. L'étude de LYKOS et PARR (55, 56) concernant la séparation des électrons $\sigma - \pi$ des systèmes conjugués peut aussi s'appliquer au cas présent.
Si les N = 2 n électrons des couches internes sont décrits par une fonction d'onde

$$\Psi_{core} = |\phi_1^{+c}(1)\ \bar{\phi}_1^{c}(2) \ldots \overset{+}{\phi}_n^{c}(2n-1)\ \bar{\phi}_n^{c}(2n)| \qquad / 16a /$$

alors, la fonction d'onde totale portant sur les (N+Z) particules est :

$$\Psi^{tot} = A\ (\Psi^{core}\ \Psi^{val}) \qquad / 16b /$$

l'opérateur d'antisymétrisation A interchangeant les électrons entre le coeur et la couche de valence. Une telle description est seulement possible si les orbitales atomiques χ de valence sont orthogonales à celles du coeur ϕ_i

$$\int \phi_i^{*c}(1)\ \chi(1)\ d\zeta_1 = 0 \qquad / 16c /$$

Ce formalisme va être utilisé pour décrire les fonctions atomiques des atomes intervenant dans les systèmes étudiés.

B - Les atomes alcalins et leur série isoélectronique :

Une caractéristique intéressante chez ces atomes et les ions isoélectroniques correspondants réside dans le fait qu'ils ne possèdent qu'un seul électron sur leur couche externe. Ceci va nous permettre d'élaborer une structure homogène de fonction radiale tout au long des séries traitées (57). Cet aspect unifié se retrouvera également dans la base de fonctions décrivant les électrons internes, d'où une différence notable avec certains modèles de pseudo-potentiel où l'on utilise plusieurs types de fonctions afin d'améliorer la description du potentiel répulsif.

1°/ - Exposé de la méthode :

Soit un système de charge nucléaire Z_N comportant N électrons dans les couches internes et un externe. En première approximation, on peut considérer que l'électron externe est soumis à un potentiel attractif sphérique, qui, au fur et à mesure que la distance au noyau augmente, tend à s'identifier à celui créé par une charge ponctuelle Q égale à celle du noyau Z_N diminuée de celle des N électrons internes $Q = (Z_N - N)$.

Puisque l'équation de SCHRÖDINGER est linéaire, il est possible d'approcher la solution exacte en formant des combinaisons linéaires des solutions exactes pour l'atome d'hydrogène (dans le cas des alcalins) ou pour les atomes hydrogénoïdes (dans le cas des ions isoélectroniques).
La fonction χ décrivant l'électron externe sera donc développée sur la base des orbitales hydrogénoïdes, base cependant incomplète puisque les fonctions du spectre continu ne sont pas introduites. Les coefficients des fonctions de base sont déterminés de manière à rendre extrémale l'énergie.

Pour un système à nombre impair d'électrons, l'énergie associée à Ψ_{tot} est (14) :

$$E = 2 \sum_i I_i + 2 \sum_{i,j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) + I_r + \sum_{(\mu\nu)} \left[J_{ir}(\mu,\nu) - \partial_{\mu\nu} \cdot K_{ir}(\mu,\nu) \right] \qquad / 17a /$$

où les indices i et j portent sur les fonctions d'espace h' doublement occupées, r étant relatif à la fonction externe χ. La sommation sur $(\mu\nu)$ est relative aux coordonnées d'espace des électrons et $\partial_{\mu\nu}$ est le symbôle de KRONECKER qui vaut 1 si les fonctions de spin associées aux orbitales i et r sont les mêmes et 0 dans le cas contraire. Cette expression permet ainsi de séparer les termes provenant des électrons internes de ceux résultant de la présence de l'électron externe :

$$E = E_{int} + E_{ext} = E_{int} + I_r + \sum_{(\mu\nu)} \left[J_{ir}(\mu,\nu) - \delta_{\mu\nu} K_{ir}(\mu,\nu) \right] \qquad / 17b /$$

le terme intervenant dans la sommation résulte des interactions entre l'électron de valence et ceux du coeur. I_r représente l'énergie de l'électron externe se déplaçant dans le champ $\hat{V}(\mu)$ du noyau.
A E_{ext} peut être associé un opérateur $H^c(\mu)$ tel que :

$$\hat{H}^c(\mu)\chi(\mu) = \left[\hat{I}_{(\mu)} + \sum_{i=1}^{n} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)\right]\chi(\mu) \qquad / 17c /$$

Il résulte de la forme de $\hat{H}^c(\mu)$

$$\hat{H}^c(\mu)\chi(\mu) = \left|-\frac{\Delta}{2}(\mu) - \frac{Z_N}{r} + \sum_{i=1}^{n} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)\right|\chi(\mu) \qquad / 17d /$$

$$= \left|-\frac{\Delta}{2}(\mu) - \frac{Q}{r} + \frac{(Q-Z_N)}{r} + \sum_{i=1}^{n} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)\right|\chi(\mu) \qquad / 17e /$$

que l'électron μ ne se déplace pas dans le champ d'une charge +Q ponctuelle (Q= 1, 2 ...) comme dans le cas d'un atome hydrogénoïde mais est en mouvement dans le champ d'une charge +Q perturbée, non ponctuelle. L'hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H}^c = \hat{H}^o + \hat{V} \qquad / 17f /$$

où $\hat{H}^o$ est l'hamiltonien pour un atome hydrogénoïde et $\hat{V}$ l'opérateur de perturbation.

2°/ - <u>Choix de la base pour l'électron de valence</u> :

La fonction χ devra être orthogonale aux fonctions h' décrivant le coeur. Les solutions cherchées auront la forme suivante :

$$t_{nlm} = (\chi_{nlm} - \Sigma_q S_{i'n} h'_{ilm})(1 - \Sigma_q S_{i'n}^2)^{-1/2} \qquad / 18 /$$

où l'indice l se réfère à la symétrie de la fonction, q désignant les orbitales internes h' de symétrie l. χ_{nlm} représente les orbitales atomiques de l'atome hydrogénoïde qui constituent des solutions asymptotiques pour la vraie solution χ. L'expression radiale $R_{nl}(r)$ des orbitales hydrogénoïdes est :

$$R_{nl}(r) = -\frac{1}{r}\left\{\frac{[(n-l-1)!Q]}{n^2[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} x^{l+1} e^{-x/2} L_{n+l}^{2l+1}(x) \qquad / 19a /$$

avec $x = 2Qr/n$

$L_{n+l}^{2l+1}(x)$ est le polynôme associé de LAGUERRE qui satisfait l'équation différentielle (58, 59) :

$$x\frac{d^2L_q^p(x)}{dx^2} + (p+1-x)\frac{dL_q^p(x)}{dx} + (q-p)L_q^p(x) = 0 \qquad / 19b /$$

avec $p = 2l+1$, $q = n + l$
et les conditions auxiliaires : n entier et $n - l - 1 \geq 0$.

Cette fonction peut se mettre sous la forme :

$$L_q^p(x) = \frac{d^p}{dx^p} L_q(x) \qquad / 19c /$$

$$L_q(x) = e^x \frac{d^q}{dx^q}(x^q e^{-x}) \qquad / 19d /$$

où $L_q(x)$ est le polynôme de LAGUERRE satisfaisant l'équation /19b/ pour p=0. L'expression de $L_q^p(x)$ est :

$$L_q^p(x) = \frac{(-1)^p (q!)^2}{p!\,(q-p)!} \; {}_1F_1(p-q, p+1, x) \qquad / 19e /$$

${}_1F_1(p-q, p+1, x)$ est la fonction hypergéométrique confluente :

$$L_q^p(x) = (-1)^p (q!)^2 \sum_{k=0}^{q-p} \frac{(-x)^k}{k!(k+p)!(q-p-k)!} \qquad / 19f /$$

Ces polynômes sont parfois remplacés par les polynômes de SONINE auxquels ils sont reliés par une constante :

$$S_p^q(x) = (-1)^q \times L_q^p(x) / (p+q)! \qquad / 19g /$$

Les fonctions radiales $R_{nl}(r)$ forment une base orthonormée telle que

$$\int_o^\infty R_{nl}(r)\, R_{n'l}(r)\, r^2 dr = \delta_{nn'} \qquad / 19h /$$

Les fonctions radiales R(r) avec même valeur de n mais des l différents, ne sont pas orthogonales; l'orthogonalité est alors assurée par la fonction harmonique Y_{lm}.

Les fonctions cherchées permettant d'améliorer la solution seront développées en série par rapport à la base des t_{nlm}:

$$\phi_{ilm}(r,\theta,\phi) = \sum_{p=1}^{m+1} c_{in}\, t_{nlm}(r,\theta,\phi) \qquad / 20a /$$

avec n=p+l; ce qui permet d'aboutir au système d'équations linéaires et homogènes défini dans /11b/ et au déterminant :

$$\det \left| H^c_{nm} - e_i\, T_{nm} \right| = 0 \qquad / 20b /$$

3°/ - Fonctions de base pour les électrons du coeur :

Etant donné la symétrie sphérique du coeur, le critère utilisé pour déterminer la base de fonctions susceptibles de décrire ces électrons internes a été celui de la densité radiale totale. Prenant comme référence les calculs effectués par HARTREE (60, 61) et BROWN (62) sur les ions alcalins Na^+, K^+, Rb^+, les halogènures F^- et Cl^- et les gaz rares Ar, Kr et Ne, nous nous sommes livrés à une étude comparative de densité (63) à l'aide de divers types de fonctions analytiques proposées dans la littérature, celles de :

- DUNGANSON (64) et de TUBIS (65) pour les couches 1 et 2

- SLATER (43) avec les règles proposées par cet auteur.

Ces orbitales sont fonctions propres de l'opérateur (66)

$$-\frac{\Delta}{2}\,\mathrm{rad} \;-\; \frac{Z^*}{r} \;+\; \frac{n^*(n-1)^*}{2r^2} \qquad / \text{ 21a } /$$

Elles ont été orthogonalisées entre elles suivant le procédé de SCHMIDT (59)

$$h'_i = \frac{h_i - \sum_{j=1}^{i-1} (h_i, h'_j) h'_j}{\left\| h_i - \sum_{j=1}^{i-1} (h_i, h'_j) h'_j \right\|} \qquad / \text{ 21b } /$$

Les résultats obtenus montrent la superposition quasi parfaite des courbes de SLATER et TUBIS. La comparaison avec les densités de HARTREE montre que :

- les maxima de densité se produisent pour les mêmes valeurs de r/a_o

- les maxima sont plus importants chez SLATER que chez HARTREE (plus forte concentration de charge dans cette région), la décroissance chez SLATER étant ensuite plus rapide.

La bonne représentation de la densité globale des ions étudiés avec les fonctions de SLATER h'_i nous autorise à utiliser ces dernières pour la description des couches internes. D'autres règles plus élaborées permettant d'attribuer des valeurs différentes aux constantes d'écran des orbitales p et s ont été proposées par BURNS (67) et CLEMENTI (68).
Cependant, nous ne les considérerons pas afin de conserver une description simple du coeur.

4°/ - Résultats :

La recherche des valeurs propres de l'équation matricielle :

$$C \,.\, H^C = E \,.\, C \,.\, T \qquad / \text{ 22a } /$$

est facilitée par la transformation suivante :

$$H'^{C} = T^{-1/2} \; H^{C} \; T^{-1/2} \qquad / 22b /$$

$$C' = C \; T^{1/2} \qquad / 22c /$$

où T est la matrice de recouvrement d'élément général T_{mn} ce qui conduit à :

$$C' \; H'^{C} = E \; C' \qquad / 22d /$$

l'équation séculaire /20b/ devient alors :

$$| \; H'^{C}_{nm} - e_i \, \partial_{nm} \; | = 0 \qquad / 22e /$$

Le calcul des différents termes H^{C}_{nm} a été conduit de manière analytique. Le nombre de fonctions hydrogénoïdes χ_{n1m} introduites dans le système, pour un état $\underline{1}$ donné, a été lié à la rapidité de la convergence de la valeur de l'énergie correspondant au niveau le plus bas occupé. La condition suivante :

$$\Delta E = E^{1}_{(n+1)} - E^{1}_{n} \lesssim 10^{-3} \text{ eV} \qquad / 23a /$$

où E^{1}_{n} représente l'énergie définie ci-dessus lorsque n fonctions ont été introduites, a été imposée.

L'étude effectuée a porté sur les trois premiers atomes alcalins et leur série isoélectronique pris dans les états ^2S, ^2P, ^2D, ^2F. Les résultats obtenus pour les niveaux énergétiques comparés aux valeurs expérimentales tirées des tables de MOORE (28) sont donnés dans les tableaux (4) à (10).

TABLEAU (4) -LITHIUM-

	Li	Be^{+}	B^{2+}	C^{3+}	N^{4+}	O^{5+}
2p	-3.4693 (-3.543)	-14.0111 (-14.248)	-31.5525 (-31.924)	-56.0023 (-56.476)	-87.3183 (-87.870)	-125.472 (-126.09
3p	-1.5335 (-1.557)	-6.1714 (-6.245)	-13.8883 (-14.003)	-24.6565 (-24.804)	-38.4664 (-38.627)	-55.3079 (-55.504
4p		-3.4524 (-3.486)	-7.7697 (-7.821)	-13.7983 (-13.865)	-21.5364 (-21.615)	-30.9777 (-31.066
5p			-4.9553 (-4.984)	-8.8023 (-8.840)	-13.7440 (-13.788)	-19.7714 (-19.823
6p					-9.5284 (-9.563)	-13.7072 (-13.743

TABLEAU (5) -LITHIUM -

	Li	Be^{+}	B^{2+}	C^{3+}	N^{4+}	O^{5+}
2s	-4.8790 (-5.390)	-17.5972 (-18.206)	-37.2938 (-37.920)	-63.8344 (-64.476)	-97.1935 (-97.863)	-137.362 (-138.08
3s	-1.8224 (-2.018)	-6.9727 (-7.270)	-15.2405 (-15.584)	-26.5636 (-26.938)	-40.9261 (-41.326)	-58.3201 (-58.749
4s	-0.9579 (-1.050)	-3.7376 (-3.894)	-8.2653 (-8.548)	-14.5120 (-14.730)	-22.4696 (-22.708)	-32.1337 (-32.390
5s	-0.5918$_5$ (-0.643)	-2.3309 (-2.423)	-5.1848 (-5.302)	-9.1376 (-9.273)	-14.1856 (-14.335)	-20.3258 (-20.491
6s	-0.4023 (-0.434)	-1.5929 (-1.651)	-3.5555	-6.2803 (-6.373)	-9.7655 (-9.865)	-14.0092 (-14.121
7s	-0.2912 (-0.312)	-1.1574 (-1.197)	-2.5897	-4.5812 (-4.651)	-7.1311 (-7.202)	-10.2384 (-10.315

SERIE ISOELECTRONIQUE : ETAT ^2P

	F^{6+}	Ne^{7+}	Na^{8+}	Mg^{9+}	Al^{10+}	Si^{11+}
²p	-170.4519	-222.2528	-280.8649	-346.2872	-418.5175	-497.5543
	(-171.149)		(-281.71)	(-347.22)	(-419.59)	(-498.79)
³p	-75.1797	-98.0797	-124.0048	-152.9552	-184.9302	-219.9294
	(-75.405)		(-124.28)	(-153.26)	(-185.31)	
⁴p	-42.1222	-54.9708	-69.5197	-85.7700	-103.7214	-123.3738
	(-42.228)		(-69.644)	(-85.982)		
⁵p	-26.8941	-35.1050	-44.4035	-54.7907	-66.2665	-78.8309
	(-26.955)		(-44.489)			
⁶p	-18.6456					
	(-18.696)					

SERIE ISOELECTRONIQUE : ETAT ^2S

	F^{6+}	Ne^{7+}	Na^{8+}	Mg^{9+}	Al^{10+}	Si^{11+}
²s	-184.3366	-238.1186	-298.6999	-366.0836	-440.2693	-521.2567
	(-185.139)		(-299.78)	(-367.36)	(-441.9)	(-523.2)
³s	-78.7422	-102.1946	-128.6680	-158.1666	-190.6873	-226.2324
	(-79.210)		(-129.23)	(-158.81)	(-191.44)	(-226.95)
⁴s	-43.5019	-56.5767	-71.3501	-87.8251	-106.0013	-125.8785
	(-43.786)		(-71.668)			
⁵s	-27.5570					
	(-27.744)					
⁶s	-19.0106					
	(-19.143)					
⁷s	-13.9022					
	(-13.992)					

TABLEAU (6) - SODIUM -

	Na	Mg^{+}	Al^{2+}	Si^{3+}	P^{4+}	S^{5+}
3p	-2.8419	-9.9496	-20.8345	-35.1469	-52.7090	-73.436
	(-3.035)	(-10.602)	(-21.768)	(-36.256)	(-53.955)	(-74.80
4p	-1.2888	-4.6401	-10.0002	-17.2476	-26.3201	-37.187
	(-1.386)	(-5.036)	(-10.631)	(-18.062)	(-27.283)	(-38.26
5p	-0.7366	-2.6998	-5.9052	-10.2895	-15.8289	-22.515
	(-0.794)	(-2.950)	(-6.321)	(-10.851)	(-16.519)	(-23.30
6p	-0.4764	-1.7706	-3.9090	-6.8487	-10.5834	-15.110
	(-0.514)	(-1.938)	(-4.192)	(-7.242)	(-11.076)	(-15.68
7p	-0.3330	-1.2527	-2.7835	-4.8944	-7.5821	-10.850
	(-0.361)		(-2.986)	(-5.175)	(-7.945)	

TABLEAU (7) - SODIUM -

	Na	Mg^{+}	Al^{2+}	Si^{3+}	P^{4+}	S^{5+}
3s	-4.6016	-14.4386	-27.4443	-43.7780	-63.3969	-86.23
	(-5.138)	(-15.03)	(-28.44)	(-45.13)	(-65.01)	(-88.0
4s	-1.7782	-6.2179	-12.3748	-20.2691	-29.9942	-41.55
	(-1.947)	(-6.38)	(-12.80)	(-21.09)	(-31.17)	(-43.0
5s	-0.9457	-3.4626	-7.0513	-11.6805	-17.4615	-24.41
	(-1.022)	(-3.53)	(-7.29)	(-12.23)	(-18.32)	(-25.5
6s	-0.5877	-2.2049	-4.5534	-7.5897	-11.4192	-16.06
	(-0.629)	(-2.24)	(-4.71)	(-7.99)	(-12.06)	(-16.9
7s	-0.4009		-3.1824	-5.3237	-8.0494	-11.37
	(-0.426)		(-3.29)	(-5.62)	(-8.54)	
8s	-0.2910		-2.3482	-3.3978	-5.9790	-8.477
	(-0.308)					

SERIE ISOELECTRONIQUE : ETAT ^2P

	Cl^{6+}	A^{7+}	K^{8+}	Ca^{9+}	Sc^{10+}	Ti^{11+}
3p	-97.2731	-124.1919	-154.1766	-187.2064	-223.2957	-262.4288
	(-98.871)	(-125.88)	(-156.15)	(-189.28)	(-225.54)	(-264.95)
4p	-49.8152	-64.1855	-80.2874	-98.0922	-117.6360	-138.8950
	(-51.100)	(-65.51)	(-81.85)	(-99.68)	(-119.25)	(-140.69)
5p	-30.3281	-39.2571	-49.2958	-60.4153	-72.6588	-86.0013
	(-	(-40.267)			(-73.865)	(-87.35)
6p	-20.4182					

SERIE ISOELECTRONIQUE : ETAT ^2S

	Cl^{6+}	A^{7+}	K^{8+}	Ca^{9+}	Sc^{10+}	Ti^{11+}
s	-112.2434	-141.3821	-173.6441	-208.9652	-247.3823	-288.8918
	(-114.27)	(-143.46)	(-175.94)	(-211.29)	(-249.76)	(-291.47)
s	-54.9152	-70.0645	-87.0089	-105.6523	-126.0682	-148.2583
	(-56.76)	(-72.08)	(-89.31)	(-108.07)	(-128.61)	(-151.00)
s	-32.5244	-41.7802	-52.2001	-63.6851	-76.3196	-90.1094
	(-33.99)	(-42.76)	(-54.480)	(-66.26)	(-78.45)	
s	-21.5067					
s	-15.2826_5					
s	-11.4234					

TABLEAU (8) - POTASSIUM - SERIE ISOELECTRONIQUE : ETAT ^2S

	K	Ca^+	Sc^{2+}	Ti^{3+}	V^{4+}	Cr^{5+}
4s	-3.8405 (-4.339)	-10.9672 (-11.87)	-20.2375 (-21.59)	-31.4561 (33.27)	-45.1103 (-46.84)	-60.7152 (-62.36)
5s	-1.6132 (-1.733)	-5.0720 (-5.40)	-9.9315 (-10.51)	-16.1148 (-16.91)	-23.8050 (-24.52)	-32.7551
6s	-0.8877 (-0.937)	-2.9199 (-3.11)	-5.9018 (-6.25)	-9.8269 (-10.29)	-14.7625 (-15.13)	-20.5664
7s	-0.5611 (-0.587)	-1.8936 (-2.02)	-3.9099	-6.6236	-10.0571	-14.1207
8s	 (-0.40)	-1.3240 (-1.42)	-2.7807	-4.7686	-7.2939	-10.2931

TABLEAU (9) - POTASSIUM - SERIE ISOELECTRONIQUE : ETAT ^2P

	K	Ca^+	Sc^{2+}	Ti^{3+}	V^{4+}	Cr^{5+}
4p	-2.4912 (-2.725)	-8.4824 (-8.727)	-16.9892 (-17.02)	-27.5219 (-27.31)	-39.8651 (-39.52)	-54.0276 (-53.70)
5p	-1.1592 (-1.276)	-4.1179 (-4.358)	-8.5685 (-8.85)	-14.5754 (-14.63)	-22.0438	-30.7560
6p	-0.6707 (-0.744)	-2.4650 (-2.633)	-5.2991	-9.1379	-13.9229	
7p	-0.4385 (-0.488)	-1.6568	-3.6085	-6.2714	-9.6123	
8p	-0.3098	-1.1922	-2.6174	-4.5728	-7.0349	

TABLEAU (10) - POTASSIUM - SERIE ISOELECTRONIQUE : ETAT ^2D

K	Ca^+	Sc^{2+}	Ti^{3+}	V^{4+}	Cr^{5+}	Mn^{6+}
-1.5259 (-1.670)	-6.4241 (-10.172)	-15.4232 (-24.77)	-28.8752 (-43.27)	-46.6750 (-65.25)	-68.5052 (-90.67)	-94.2881 (-119.33)
-0.8583 (-0.944)	-3.5828 (-4.82)	-8.3626 (-10.84)	-15.1617 (-18.84)	-23.8988	-34.5014	-47.0031
	-2.2690 (-2.85)	-5.2285 (-6.57)	-9.4007 (-11.15)	-14.7573	-21.2671	-28.9596
	-1.5634 (-1.89)	-3.5775	-6.4093	-10.046	-14.4690	-19.7023

Pour les états S et P, les résultats obtenus s'améliorent

- en valeur relative tout au long d'une série donnée,
- en valeur absolue du plus bas niveau occupé vers les niveaux excités, ceci résultant de l'éloignement croissant de l'électron de valence du centre de l'atome ou de l'ion considéré.

Il convient de signaler l'apparition de niveaux d'énergie positive, excepté pour l'état ^2P du lithium et les états ^2D correspondant à des états non liés. Pour le lithium, dans un état ^2S, l'introduction du terme t_{1s} (afin de conserver le caractère de base complète aux fonctions hydrogénoïdes), alors que l'orbitale 1s est occupée, implique l'existence de ce niveau positif. Ceci explique :

- les exceptions signalées pour l'état ^2P dans la série du lithium, car il n'existe pas d'orbitales p occupées par les électrons internes, et pour les états ^2D des diverses séries.

- la présence de plusieurs niveaux positifs dans les autres cas envisagés. Généralement, leur nombre est inférieur à celui prévu :

a/ - pour le sodium et les ions du début de série pour l'état ^2S, deux niveaux positifs apparaissant seulement à partir de l'ion P^{4+}.

b/ - dans la série du potassium pour l'état ^2S, deux valeurs d'énergie positive sont obtenues à partir de Sc^{2+} (une seulement pour le potassium et l'ion Ca^+) au lieu de trois.

L'apparition du premier niveau positif est immédiate (excepté pour certains états ^2P), pour les autres l'introduction d'un certain nombre de fonctions t_{nlm} est nécessaire (tableau 11).

Il doit suffire d'élever le critère de convergence défini dans /23/, donc d'augmenter le nombre de fonctions t_{nlm} pour faire apparaître les états non liés absents dans les exemples indiqués.

Edifice	Etat spectroscopique	Nbre de fonctions t_{nlm} introduites (x) (1)	E_{nl} (eV)
Li	^2S	8 (1)	+12.585
Be^+	^2S	9 (1)	+50.395
Na	^2S	11 (1)	+11.525
	^2P	9 (0)	absent
Mg^+	^2S	5 (1)	+80.002
	^2P	10 (4)	+1.769
P^{4+}	^2S	12 (8) (1)	+3.076 +1094.834
	^2P	11 (3)	+24.975
K	^2S	5 (1)	+32.466
	^2P	8 (4)	+0.418
Ca^+	^2S	9 (1)	+136.350
	^2P	10 (2)	+10.849
Sc^{2+}	^2S	10 (5) (1)	+3.228 +176.449
	^2P	9 (1)	+90.067

TABLEAU (11)

(1) le nombre (x) entre parenthèses signifie qu'il a fallu introduire x fonctions t_{nlm} avant l'apparition du niveau positif.

Pour les états ^2D relatifs aux séries du lithium et du sodium, l'énergie associée à une orbitale hydrogénoïde

$$E = - \frac{Q^2}{2n^2} \qquad / 23b /$$

est voisine de la valeur expérimentale. Une légère correction serait à apporter pour la série du sodium :

TABLEAU (12) - ETAT ^2D - SERIE DU Na

	E (3d)	E (4d)
Na	-1.5113 eV (-1.522) —	-0.8501 eV (-0.855) —
P^{4+}	-37.783 eV (-39.697) —	-21.253 eV (-22.195) —

Pour les états ^2F, dans toutes les séries étudiées, les valeurs expérimentale et théorique obtenue en utilisant /23b/ coïncident.

Une analyse particulière doit être faite pour l'état ^2D de la série du potassium. Excepté cet atome, pour lequel l'erreur relative par rapport à l'expérience est de 8,6 %, les résultats se détériorent très rapidement pour les ions de la série.
Les travaux antérieurs ont mis en évidence pour le potassium et l'ion Ca^+ (et pour les autres ions) dans les états ^2S, ^2P, et ^2D :

- l'importance du terme d'échange pour l'électron de valence ,

TABLEAU (13)

		E_K : énergie d'échange (eV)	Mode d'obtention
K	4s	- 0.613 eV	$E_K = E_{HF} - E_H$ (69)
K	4s	-0.68 eV	E_K = calculé avec un potentiel statistique d'échange (70)
K	4s	-0.61 eV	$E_K = E_{exp} - E_H$ (71)
Ca^+	4s	-0.9045 eV	$E_K = E_{HF} - E_H$ (72)
Ca^+	4p	-0.6801eV	id
Ca^+	3d	-2.1627 eV	id

E_{HF} : énergie d'HARTREE-FOCK; E_H : énergie d'HARTREE.

- la très forte contraction du maximum principal de l'orbitale portant l'électron de valence, particulièrement pour l'état 3d excité, lors de l'introduction du terme d'échange. Ceci a pour conséquence une très forte polarisation du coeur. Pour l'ion Ca^+ sont indiquées les positions des maxima de la partie radiale des orbitales 4s, 4p et 3d, suivant que l'échange ait été ou non introduit (72)

	4s	4p	3d
r (sans échange)	3,43 ua	4,80 ua	3,49 ua
r (avec échange)	3,2 ua	4 ua	1,6 ua

L'introduction du terme d'échange, dans l'énergie calculée par HARTREE, pour les ions de cette série, rend compte de l'inversio qui se produit entre les niveaux d'énergie 3d et 4p (cf tableau 14).

Les solutions utilisées pour améliorer les résultats d'HARTREE-FOCK ont consisté soit :

- dans l'adjonction d'un potentiel de polarisation : citons par exemple DOUGLAS pour Ca^+ (73), BIERMANN (74) qui détermine ce potentiel de manière semi empirique, et MISHRA (75) pour le potassium.

- dans le choix d'une orbitale ϕ_{3d} développée sur une base de fonctions 3d de SLATER avec des coefficients et des charges effectives minimalisées, c'est le cas des travaux de CLEMENTI (44) et WATSON (76).

Le même problème se retrouve ici avec la base d'orbitales utilisée. En effet, la fonction $t_{3d} \equiv 3d$ qui doit apporter la plus grande contribution à la fonction ϕ_{3d} considérée présente un maximum trop lointain (6 u.a.) par rapport à ce qu'il devrait être. L'adjonction des autres fonctions hydrogénoïdes (ayant des maxima de densité radiale encore plus éloignés) ne permet donc pas d'obtenir la contraction nécessaire. Il en résulte un faible apport des termes d'échange : 0,239 eV au lieu de 2,163 eV chez HARTREE pour Ca^+. Il faut cependant noter que ce défaut, dû au choix de la base ne s'est pas manifesté pour les états ^2P et ^2S car alors les fonctions (t_{2p} et t_{3p}), (t_{1s}, t_{2s}, t_{3s}) ont été susceptibles d'amener la contribution appropriée à la description des orbitales ϕ_{4p} et ϕ_{4s}.

Dans le tableau (14), nos résultats sont comparés avec ceux des méthodes de pseudo-potentiel, d'hamiltonien effectif et de calculs self-consistent. Les valeurs données par HELLMANN ajustées sur l'expérience pour l'état fondamental sont notées entre parenthèses. Celles citées par OHRN et Mc WEENY ont été obtenues à l'aide du même formalisme que celui que nous utilisons, mais les fonctions décrivant le coeur et l'électron de valence sont des S.T.O. dont la charge effective a été optimalisée.

	Etat de valence	E_{exp}	E_{calc}	HELLMANN (53)	Mc GINN (52)	H.F. (72,77, 78,79, 61,80)	H.F. avec polarisation (73,75)	HARTREE (72)	OHRN Mc WEENY (81)
Li	2s	-5.390	-4.8790		-5.347	-5.340			-5.313
	2p	-3.543	-3.4693			-3.501			-3.475
Be^+	2s	-18.206	-17.5972		-18.086				
	2p	-14.248	-14.0111						
Na	3s	-5.138	-4.6016	(-5.14)	-4.926	-4.910			-4.774
	3p	-3.035	-2.8419	-2.92	-2.975				-3.022
Mg^+	3s	-15.030	-14.4386	(-15.03)	-14.912				
	3p	-10.602	-9.9496	-10.48	-10.429				
$^{3+}$	3s	-45.13	-43.7780			-44.55	-45.142		
	3p	-36.256	-35.1469			-35.90	-36.22		
	3d	-25.25	-24.1813			-25.015	-25.27		
K	4s	-4.339	-3.8405	(-4.34)	-3.991	-3.966			
	4p	-2.725	-2.4912	-2.73	-2.597		-2.627		
Ca^+	4s	-11.870	-10.9672	(-11.87)	-11.259	-11.283	-11.84	-10.378	
	4p	-8.727	-8.4828	-8.80	-8.431	-8.424	-8.701	-7.740	
	3d	-10.172	-6.4241			-9.0575	-10.226	-6.896	

TABLEAU (14) - Comparaison avec d'autres travaux

Nous indiquons, dans le tableau (15) les coefficients permettant d'exprimer les $\phi(jlm)$ en fonction des orbitales χ_{nlm} et h_{ilm} désorthogonalisées. Une telle fonction a pour expression :

$$\phi(jlm) = \sum_{p=1}^{r} c_n^j \chi_{nlm} - \sum_{q} a_i^j h_{ilm} \qquad / 23c /$$

avec les notations :

n = p+1

q : nombre d'orbitales internes de symétrie l occupées

i : varie de (l+1) à (q+l) si q ≠ 0

	LITHIUM		SODIUM		POTASSIUM
	ϕ_{2s} j=1	ϕ_{3s} j=2	ϕ_{3s} j=1	ϕ_{4s} j=2	ϕ_{4s} j=1
= 1	-0.568871	-0.190751	-0.545127	-0.203853	-0.403009
2	0.816133	-0.347098	0.842103	-0.307336	0.944947
3	0.181899	0.894546	0.159656	0.912183	0.078127
4	0.096368	0.181414	0.082127	0.163838	0.036681
5	0.063364	0.097625	0.053343	0.086567	0.023009
6	0.046137	0.065318	0.038593	0.057460	
7	0.035682	0.048291	0.029734	0.042296	
8	0.028729	0.037838	0.023882	0.033051	
9			0.019759	0.026859	
10			0.016718	0.022443	
11			0.014394	0.019151	
	j=1	j=2	j=1	j=2	j=1
= 1	-0.200759	-0.086885	0.022727	0.009687	-0.01679
2			-0.217493	-0.103134	0.04247
3					-0.25880

	LITHIUM	SODIUM		POTASSIUM	
	ϕ_{2p_z}	ϕ_{3p_z}	ϕ_{4p_z}	ϕ_{4p_z}	ϕ_{5p_z}
	j=1	j=1	j=2	j=1	j=2
= 2	0.999792	0.970043	0.174891	0.888588	-0.240741
3	0.020413	-0.226267	0.922213	-0.439752	-0.746037
4		-0.098575	-0.305203	-0.169217	0.573603
5		-0.061225	-0.128817	-0.101125	0.203919
6		-0.043461	-0.080163	-0.070428	0.120760
7		-0.033152	-0.057328	-0.053146	0.084281
8		-0.026469	-0.044095	-0.042152	0.063907
9		-0.021816	-0.035489	-0.034591	0.050959
10		-0.018409			
		j=1	j=2	j=1	j=2
= 2		0.100744	0.067759	-0.031287	0.019595
3				0.185527	-0.119351

TABLEAU (15) - VECTEURS PROPRES

Par exemple, pour le lithium ^2P pour j=1

$$\phi(1, 1, 0) = \phi_{2p_z} = 0.999792\ (2p_z) + 0.020413\ (3p_z)$$

et pour le potassium ^2S pour j=1

$$\phi(1, 0, 0) = \phi_{4s} = -0.403009\ (1s) + 0.944947(2s) + 0.078127(3s) + 0,036681(4s) + 0.023009\,5s) + 0.016798\ h_{1s} - 0.042478\ h_{2s} + 0.258804\ h_{3s}$$

en désignant respectivement par ns, np_z les orbitales hydrogénoïdes et par h_{is} ou h_{iz} les orbitales de SLATER.

Il a été vérifié que, les fonctions $\phi(j,1,m)$ s'apparentaient bien aux fonctions cherchées quant à la représentation de la densité. Ainsi la fonction $\phi(1,1,0)$ du lithium s'identifie bien à la fonction $2p_z$ ou encore $\phi(1,0,0)$ pour le potassium à la fonction 4s de cet atome d'où les notations ϕ_{2p_z} et ϕ_{4s} adoptées.

Il est intéressant de remarquer le poids prépondérant des orbitales (2s) et$(2p_z)$ dans les fonctions $\phi(1,0,0)$ et $\phi(1,1,0)$, ou alors de la (3s) et $(3p_z)$ .. dans les fonctions $\phi(2,0,0)$ et $\phi(2,1,0)$... celles-ci correspondant respectivement à ϕ_{3s} et ϕ_{3p_z} pour le lithium, ϕ_{4s} et ϕ_{4p_z} pour le sodium, ϕ_{5s} et ϕ_{5p_z} pour le potassium.

Ce caractère se retrouve pour tous les ions dans les trois séries, excepté en fin de série pour l'état ^2S du potassium.
Ceci peut être relié à la constance relative des différents niveaux expérimentaux, ainsi pour les plus bas niveaux des états ^2S et ^2P des atomes alcalins :

Li (2s) = -5.390 eV	Na (3s) = -5.138 eV	K (4s) = -4.339 eV
Li (2p) = -3.543 eV	Na (3p) = -3.035 eV	K (4p) = -2.725 eV

Ces valeurs sont assez proches de l'énergie associée à une orbitale hydrogénoïde, du type 2s ou 2p qui est de -3.40 eV, d'où la contribution importante de cette orbitale, les autres permettant d'apporter une contribution complémentaire.

Un autre fait important à souligner est l'homogénéité de la base des fonctions obtenues, permettant d'attribuer à la fonction décrivant l'électron périphérique un caractère très voisin de celui décrivant l'électron dans un atome hydrogénoïde. Bien qu'une minimisation par rapport à la charge Q ait été souhaitable, elle n'a pas été effectuée si ce n'est pour l'atome de lithium. La présence de termes diélectroniques du type $\langle h_{ilm}\chi_{nlm}, h_{jlm}\chi_{plm}\rangle$ faisant intervenir des sommations multiples nécessite, en effet, des temps de calculs élevés. Un tel processus variationnel aurait permis de remédier à l'impossibilité de traitement de l'ion He^- pour lequel Q = 0.

5°/ - Expression simplifiée de la base de fonctions atomiques

Les fonctions $\phi(j,l,m)$ obtenues présentent une forme analytique difficilement maniable étant donné le nombre élevé d'orbitales hydrogénoïdes introduites. Pour cette raison, elles ont été remplacées par des S.T.O. : $\tilde{h}'_{nlm}$ orthogonalisées, suivant le procédé de SCHMIDT, aux orbitales internes h'_{ilm} inchangées. La fonction h_{nlm} non orthogonale au coeur est décrite à l'aide de deux paramètres : la charge effective Z_n et un nombre n non entier a priori correspondant au numéro de la couche. Ces paramètres ont été ajustés de manière à reproduire au mieux les précédentes solutions.

Pour cela, au lieu de calculer E $(\tilde{h}'_{nlm})$ nous avons fait appel à deux critères :

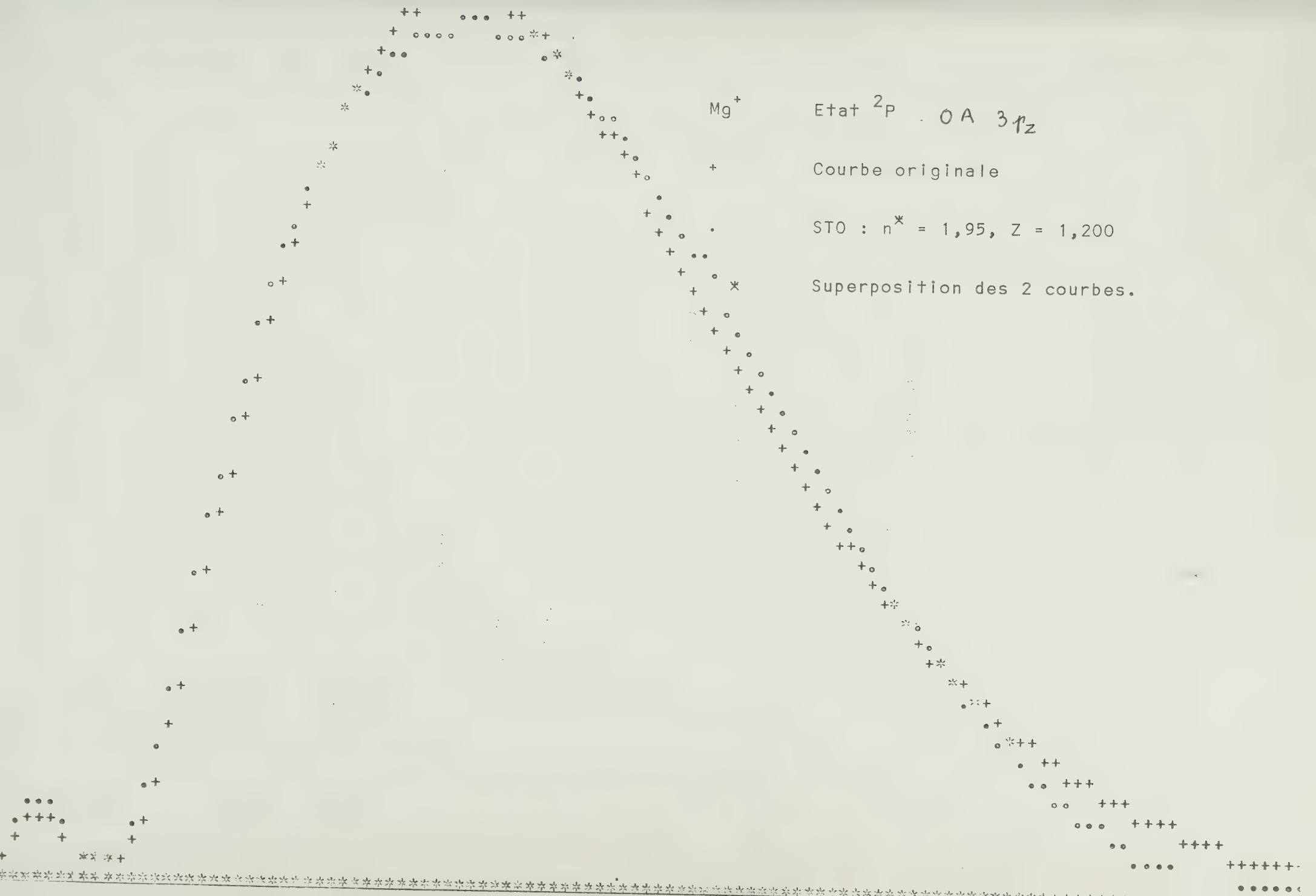
- reproduire au mieux la densité en utilisant la méthode des moindres carrés;

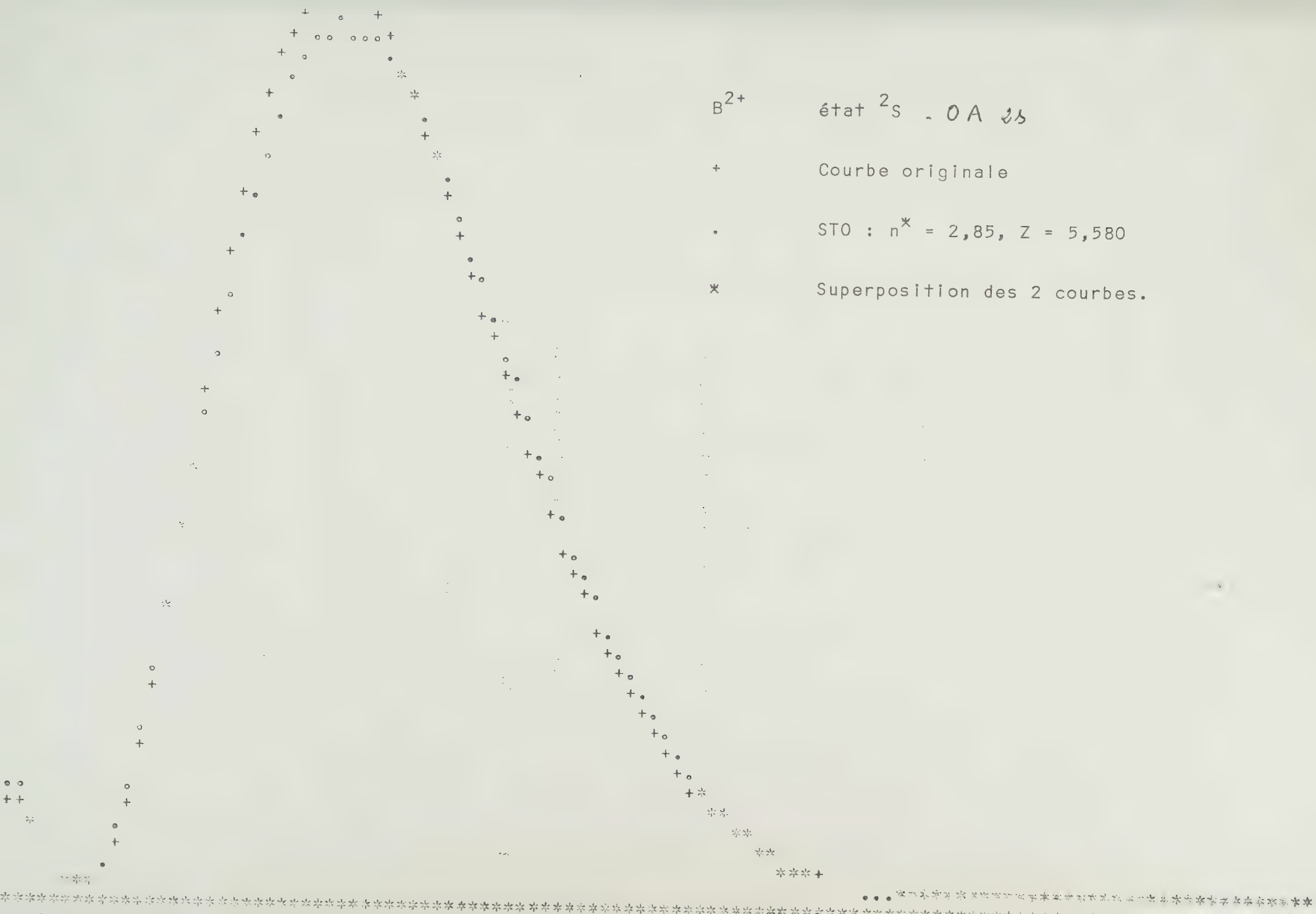
- minimiser la quantité (82,83)

$$\int |\phi\ (1,l,m) - \tilde{h}'_{nlm}|^2\ dV$$

ou ce qui est équivalent maximiser le recouvrement $S = \langle \phi(1,l,m)\ \tilde{h}'_{nlm} \rangle$, en nous limitant au cas j=1.

Nous donnons quelques valeurs des recouvrements pour divers paramètres n et Z_n de la fonction h_{nlm} (tableau 16)


Mg^+
Etat ^2P . OA $3r_z$
Courbe originale
STO : $n^* = 1,95$, $Z = 1,200$
Superposition des 2 courbes.


B^{2+} état ^2S - OA ds
+ Courbe originale
• STO : $n^* = 2,85$, $Z = 5,580$
* Superposition des 2 courbes.

	Etat spect.	n	Z	S
K	^2S	3.1	2.030	0.99956
		3	1.910	0.99959
		2.95	1.840	0.99947
	^2P	3	1.320	0.99107
Na	^2S	2.80	1.910	0.99554
		3	2.160	0.99535
	^2P	1.80	0.660	0.99714
		2	0.790	0.99671
Li	^2P	2.05	1.060	0.99995
		2	1.010	0.99990
	^2S	2.65	1.780	0.99218
		3	2.20	0.99147

TABLEAU (16) - RECOUVREMENT $S = \langle \phi(1,1,m), \tilde{h}_{n1m} \rangle$

La détermination des divers paramètres dans les deux cas s'est faite de manière numérique, la valeur du pas sur n étant de 0.05 et de 0.01 sur Z. Les résultats obtenus par ces deux techniques sont indiqués dans le tableau (17). Bien que les valeurs obtenues par ces deux procédés sont quelquefois assez différentes, le rapport Z_i / n_i est peu modifié.

TABLEAU (17) - DETERMINATION DES PARAMETRES OPTIMUMS POUR UNE BASE STO

	ETAT ^2S Lithium - Série isoélectronique				ETAT ^2P Lithium - Série isoélectronique			
	Z_1	n_1	Z_2	n_2	Z_1	n_1	Z_2	n_2
Li	1.410	2.40	1.780	2.65	1.060	2.05	1.060	2.05
Be^+	3.270	2.65	3.730	2.80	2.130	——	2.240	2.10
B^{2+}	4.950	2.70	5.580	2.85	3.200	——	3.360	——
C^{3+}	6.710	2.75	7.280	——	4.270	——	4.480	——
N^{4+}	8.280	——	8.950	——	5.330	——	5.350	——
O^{5+}	9.850	——	10.280	——	6.390	——	6.410	——
F^{6+}	11.400	——	11.880	——	7.440	——	7.470	——
Ne^{7+}	12.960	——	13.480	——	8.500	——	8.530	——

	Sodium - Série isoélectronique				Sodium - Série isoélectronique			
	Z_1	n_1	Z_2	n_2	Z_1	n_1	Z_2	n_2
Na	1.550	2.55	1.910	2.80	0.500	1.55	0.660	1.80
Mg^+	2.940	2.65	3.050	2.70	1.200	1.95	1.760	2.35
Al^{2+}	2.670	2.15	3.090	2.35	2.420	2.40	3.340	2.80
Si^{3+}	3.040	2.10	4.250	2.55	3.830	2.70	4.960	3.05
P^{4+}	4.070	2.30	6.150	2.90	5.300	2.90	6.540	3.20
S^{5+}	5.680	2.60	8.070	3.15	6.810	3.05	8.080	3.30
Cl^{6+}	7.440	2.85	10.330	3.40	8.280	3.15	9.480	3.35
A^{7+}	9.540	3.10	12.640	3.60	9.870	3.25	10.930	3.40
K^{8+}	11.670	3.30	14.890	3.75	11.270	3.30	12.120	——
Ca^{9+}	14.080	3.50	17.340	3.90	12.710	3.35	13.640	3.45

3S Potassium -Série isoélectronique				2P Potassium -Série isoélectronique			
Z_1	n_1	Z_2	n_2	Z_1	n_1	Z_2	n_2
1.840	2.95	2.030	3.10	0.660	2.10	0.990	2.55
1.170	1.75	1.840	2.30	3.850	4.15	4.600	4.50
2.750	2.60	3.980	3.20	7.430	4.95	8.090	5.15
6.310	3.85	7.190	4.10	9.070	4.85	8.940	4.80
9.750	4.50	10.070	4.55	8.900	4.35	8.550	4.25
11.410	4.55	11.470	——	8.080	3.80	7.910	3.75
12.740	——	12.990	4.60	6.850	3.20	6.860	3.20

(Z_1, n_1): paramètres correspondant à une reproduction de la densité maximu

(Z_2, n_2): paramètres correspondant à un recouvrement maximum.

Les fonctions déterminées répondent aux exigences voulues pour le traitement des édifices polyatomiques, : du point de vue théorique en reproduisant correctement les fonctions de départ, et pratique à cause de leur structure analytique simple. Nous utiliserons les paramètres (Z_2, n_2) et ceux à n entier du tableau (correspondant au recouvrement maximum car cette méthode tient compt des variations éventuelles de signe de la fonction atomique dans l'espace.

C - Les atomes d'halogènes

Les fonctions moléculaires doivent être très voisines de celles des ions halogénures pour les systèmes ioniques. Pour cette raison, et prenant comme référence la densité d'HARTREE-FOCK pour les ions X^-, les orbitales choisies pour l'halogène sont celle de SLATER. Les charges effectives utilisées, données par les règles de cet auteur, correspondent à celles des ions F^- et Cl^-.

Chapitre III

ENERGIE ELECTRONIQUE CELLULAIRE - ENERGIE DU CRISTAL

-oOo-

Pour les deux systèmes étudiés, l'énergie électronique des cellules et l'énergie totale ne dépendront que de l'ordre local, c'est-à-dire de la distance interatomique et de l'angle entre les liaisons. Les distances X - M ont été supposées être les mêmes dans les deux systèmes. Ceci est justifié par la connaissance des données expérimentales pour quelques sels passant de l'arrangement c.f.c. à c.c. sous pression élevée. Les valeurs expérimentales utilisées sont tirées des tables de WYCKOFF (13) :

	Li	Na	K
F	4,0173	4,620	5,347
Cl	5,12954	5,6397	6,29294

Elles représentent la longueur de l'arête pour l'arrangement c.f.c. et sont données en Ängstroms (Å).

I - ENERGIE ELECTRONIQUE CELLULAIRE

A - Evaluation des intégrales :

1/ Intégrales à n non entier :

Le choix de la base déterminée précédemment pour les atomes alcalins nécessite l'évaluation de telles intégrales :

- le calcul des monocentriques peut être réalisé de manière analytique (84). Il nécessite l'introduction de la fonction Gamma complète $\Gamma(x)$ pour les intégrales mono-électroniques et pour les di-électroniques de la série hypergéométrique généralisée : $2F_1(a, b, c, ; z)$ (84).

- le calcul des multicentriques : la possibilité d'utiliser le théorème de la convolution pour une transformation de FOURIER pour simplifier le calcul d'intégrales du type

$$I(R) = \int \phi_1^* (r_1)\ \phi_2(r)\ dr \qquad / 25a /$$

où 1 et 2 sont les positions des centres distants de R, r celle du point d'intégration par rapport au centre 2 et $r_1 = r - R$,

a été indiqué originellement par PROSSER et BLANCHARD (85).
La convolution a pour effet de remplacer l'intégrale I (R) par une autre portant sur les transformées de FOURIER :

$$\int \hat{\phi}_1^* (k)\ \hat{\phi}_2(k)\ e^{ikR}\ dk = (2\pi)^3 \int \phi_2(r)\ \phi_1^*(R-r)dv \qquad / 25b /$$

où $\hat{\phi}$ (k) désigne la transformée de FOURIER de la fonction $\phi(r)$

$$\hat{\phi}(k) = \int \phi(r)\ \exp(-ikr)\ dr \qquad / 25c /$$

Ce procédé a été utilisé par SILVERSTONE (86) pour le calcul d'intégrales dicentriques de recouvrement et coulombienne portant sur des fonctions S.T.O.,

Cependant, lorsque les n de chaque orbitale ne sont pas entiers, l'intégration finale du type / 25b / pour un recouvrement ne peut plus être réalisée en utilisant la méthode des résidus. D'après SILVERSTONE, une telle intégrale peut être exprimée par une somme infinie de fonctions hypergéométriques confluentes.

Un tel procédé de calcul très difficile à mettre en oeuvre, n'a pas été utilisé. Nous avons envisagé à la place d'un calcul direct une méthode d'interpolation numérique. Deux possibilités ont été considérées :

- Interpolation sur les intégrales de base :

Le procédé de COTTON et al. (87) pour les intégrales de recouvrement dicentriques a été employé pour réaliser des tests.

Dans cette méthode, l'expression d'une intégrale entre deux orbitales S.T.O. ns_A et ms_B, avec m non entier et m>n nécessite l'utilisation des fonctions $A_s(p)$ définies par :

$$A_s(p) = \int_1^\infty \mu^s \exp(-p\mu)\, d\mu \qquad / 26a /$$

où s est fractionnaire. Cette fonction s'exprime alors à l'aide des fonctions gamma complète $\Gamma(x)$ et incomplète $\gamma(a,x)$

$$A_s(p) = \frac{\Gamma(s+1)}{p^{s+1}} - \frac{\gamma(s+1,p)}{p^{s+1}} \qquad / 26b /$$

la fonction $\gamma(a,x)$ est définie par (84)

$$\gamma(a,x) = \int_o^x \exp(-t) \cdot t^{a-1} dt \qquad / 26c /$$

avec a=s+1, t=p .μ, x=p.1=p

Elle peut être calculée à partir du développement en série:

$$\gamma(a,x) = \sum_{k=o}^{\infty} \frac{(-1)^k (x)^{a+k}}{k!\,(a+k)} \qquad / 26d /$$

L'obtention de la valeur numérique de $A_s(p)$ exige de calculer $\Gamma(x)$ et $\gamma(a,x,)$ avec une précision élevée. Nous donnons le résultat pour l'exemple suivant :

$R = 5{,}0444$ u.a. , $ns_A = 2$, $Z_A = 2{,}60$

et $ms_B = 3{,}7$, $Z_B = 2{,}20$

$S_{AB} = 0{,}119063$

La même intégrale a été calculée par interpolation en faisant varier ms_B de 1 à 6, les autres paramètres étant inchangés :

ms_B	1	2	3	4	5	6
S_{AB}	0,001264	0,056187	0,140669	0,096926	0,031700	0,006232

Valeur interpolée : $S_{AB} = 0,119040$

- Interpolation sur l'énergie électronique :

En supposant l'énergie fonction des paramètres orbitaux n non entiers du métal :

$$E = f\ (n_1^* s\ ,\ n_2^* p) \qquad / 26e /$$

la valeur de E peut être estimée par interpolation des diverses quantités E_i obtenues à partir des paramètres $n_i s$ et $n_j p$ entiers encadrant les $n_1^* s$ et $n_2^* p$. Ce procédé a été utilisé de préférence au précédent sans aucun doute plus précis, mais présentant l'inconvénient d'être long à cause du nombre élevé d'intégrales.

2/ Intégrales à n entier :

Les programmes de STEVENS : version POLYCAL et de WAHL, CADE et LAND (88) de calculs d'intégrales ont été délaissés pour diverses impossibilités d'ordre technique.

Par raison d'homogénéité entre les deux types de systèmes étudiés, nous nous sommes limités au calcul exact des intégrales mono et dicentriques à l'aide du programme DIATOM, version de CORBATO (89) pour le c.f.c. et version de CLAVERIE-DAUDEY pour le c.c.,

Les intégrales tri et tétracentriques ont été approximées ; la distribution de charge $|\chi_a(1)\ ,\ \chi_b(1)|$ est remplacée par :

$$\chi_a(1)\ \chi_b(1) = \alpha\ \chi_a(1)\chi_a(1) + \beta\ \chi_b(1)\chi_b(1) \qquad /27/$$

avec $\alpha+\beta = S_{ab}$ afin de préserver la quantité de charge. Cette approximation a été étudiée par LOWDIN (90). Si $\alpha = \beta = S_{ab}/2$, nous obtenons l'approximation de MULLIKEN (91) utilisée pour ces calculs.

B - Energie électronique :

Deux types d'approximations ont été faites quant au terme de coeur :

$$\hat{H}^c(1) = -\frac{\Delta}{2}(1) + \sum_{g=1}^{M} \left| -\frac{z_g}{r_{1g}} + \sum^{n} (2\hat{J}_i^c - \hat{K}_i^c) \right| \qquad / 28a /$$

les notations étant définies dans / 17d / pour un atome, avec de plus la sommation sur g correspondant aux divers noyaux du système, M étant égal à 7 (système c.f.c.) ou 9 (système c.c.); z_g représente la charge nucléaire du noyau g.

1/ Les électrons des couches internes ont été strictement localisés sur le noyau :

$$H^c(1) = -\frac{\Delta}{2}(1) + \sum_{g=1}^{M} -\frac{z'_g}{r_{1g}} \qquad / 28b /$$

$z'_g = z_g - 2n_g$, soit $z'_g = 7$ pour un halogène et 1 pour les métaux.

Parallèlement, les orbitales de base utilisées à ce stade ont été prises non orthogonales à celles du coeur. Les résultats des tableaux (18, 19) sont donnés en unités atomiques.

Pour le système c.f.c., les valeurs énergétiques obtenues par interpolation : E_{int} sont comparées à celles de la base des n entiers du tableau (16) pour le métal : E_{ent} . L'utilisation des n fractionnaires a eu un effet nul puisque $E_{int} \neq E_{ent}$.
Ceci résulte du faible apport du métal à l'énergie et nous a autorisé par la suite à n'utiliser que la base des paramètres n entiers.

Système c.f.c. - KF

ns	np	$-e\ A_{1g}$	$-e\ T_{1u}$	- E	$-E_{int}$	$-E_{ent}$
2	1	3.27011	1.06364	34.931868		
2	2	3.38796	1.16775	35.018508		
2	3	3.15072	0.94910	34.858932		
2	4	3.13176	0.93304	34.850716		
3	1	3.20972	1.00008	34.911792		
3	2	3.45538	1.22854	35.061984		
3	3	3.14823	0.94699	34.854652	34.955047	34.902656
3	4	3.12823	0.92983	34.848676		
4	1	3.17634	0.97272	34.878643		
4	2	3.37547	1.15098	34.982213		
4	3	3.15274	0.95471	34.846426		
4	4	3.12483	0.93345	34.836156		

Système c.f.c. -K Cl

ns	np	$-e\ A_{1g}$	$-e\ T_{1u}$	-E	$-E_{int}$	$-E_{ent}$
2	1	2.01195	1.37460	25.161966		
2	2	2.01518	1.36900	25.173015		
2	3	2.01408	1.37617	25.167250		
2	4	2.01543	1.37750	25.167126		
3	1	2.01801	1.37358	25.173838		
3	2	2.01516	1.37101	25.168518	25.164720	25.167910
3	3	2.01187	1.37661	25.162845		
3	4	2.01437	1.37696	25.165481		
4	1	2.016045	1.37568	25.169163		
4	2	2.01707	1.37373	25.169562		
4	3	2.00702	1.376195	25.163195		
4	4	2.00811	1.37748	25.157608		

Tableau (18) Essai I - Coeur ponctuel -

Les intégrales hybride et d'échange dicentriques (t_1t_1, t_1t_3) et (t_1t_3, t_1t_3 ont été approximées suivant Mulliken.

Système c.f.c. - LiF

ns	np	-e A_{1g}	-e T_{1u}	- E	$-E_{int}$	$-E_{ent}$
2	2	3.75429	1.50933	38.207186		
3	2	3.70547	1.46371	38.137821	38.161594	38.178159
4	2	3.58482	1.34895	38.072893		

Système c.f.c. - LiCl

ns	np	-e A_{1g}	-e T_{1u}	- E	$-E_{int}$	$-E_{ent}$
2	2	2.26003	1.59751	27.029376		
3	2	2.26220	1.60722	27.026375	27.026779	27.024202
4	2	2.25753	1.59999	27.029060		

Système c.f.c. - NaF

ns	np	-e A_{1g}	-e T_{1u}	- E	$-E_{int}$	$-E_{ent}$
2	2	3.41839	1.20012	36.418127		
2	3	3.32729	1.20022	36.362817		
2	4	3.33343	1.11877	36.377059		
3	2	3.37198	1.13677	36.418190		
3	3	3.31608	1.11464	36.348897	*36.447342	36.464610
3	4	3.32313	1.11156	36.361659		
4	2	3.32182	1.11333	36.359257		
4	3	3.31388	1.12120	36.334357		
4	4	3.31163	1.11880	36.334699		

Système c.f.c. Na Cl

ns	np	-e A_{1g}	-e T_{1u}	-E	$-E_{int}$	$-E_{ent}$
2	2	2.13979	1.49176	26.117124		
2	3	2.13911	1.49357	26.116257		
2	4	2.15037	1.49595	26.132978		
3	2	2.13898	1.49748	26.114421		
3	3	2.13419	1.49551	26.109794	* 26.116663	24.[illegible]
3	4	2.14733	1.49625	26.127822		
4	2	2.15192	1.50712	26.128510_5		
4	3	2.12598	1.49378	26.101393		
4	4	2.13213	1.49645	26.104846		

Tableau (18) - Essai I - Coeur ponctuel

Ces deux valeurs ont été extrapolées pour np = 1,8

Les intégrales hybride et d'échange dicentriques (t_1t_1 , t_1t_3) et (t_1t_3 , t_1t_3) ont été approximées suivant Mulliken.

Pour le lithium, la valeur de n=2 (Z=1,010) a été utilisée à la place de n=2,05

	-e A_1g	-e T_{1u}	$-E^{ex}_{ent}$	$-E_{ion}$ (X -, M +)
LiF cfc	-3.76572	1.51886	38.182482	37.959387
LiCl cfc	2.26123	1.60442	27.024200	26.958963
NaF cfc	3.52355	1.29577	36.467112	36.309375
NaCl cfc	2.14231	1.49661	26.114063	26.063116
KF cfc	3.28983	1.07397	34.904138	34.813985
KCl cfc	2.01907	1.38245	25.167923	25.128100
LiF cc	4.13463	1.88391	42.331701	42.175536
LiCl cc	2.68857	2.00928	30.361438	30.260783
NaF cc	3.83551	1.60914	40.078330	39.975521
NaCl cc	2.52284	1.86414	29.137076	29.066320
KF cc	3.55036	1.34032	38.039798	37.981668
KCl cc	2.35542	1.71112	27.869828	27.819664

Tableau (19) - Essai I -

Dans E^{ex}_{ent}, toutes les intégrales dicentriques sont exactes.

	$-e\ A_{1g}$	$-e\ T_{1u}$	$-E^{ex}_{ent}$	$-E_{ion}(X^- M^+)$
LiF cfc	2.54955	1.57628	36.018126	35.855423
LiCl cfc	2.11255	1.47185	24.808126	24.644745
NaF cfc	2.31890	1.34628	34.332901	34.205411
NaCl cfc	1.98542	1.34236	23.877811	23.748899
KF cfc	2.08611	1.11366	32.792669	32.710022
KCl cfc	1.85441	1.20724	22.908885	22.813844
LiF cc	2.95030	1.98447	40.135186	40.071573
LiCl cc	2.45106	1.80661	28.020233	27.946565
NaF cc	2.67234	1.70519	37.930481	37.871557
NaCl cc	2.29007	1.64591	26.806865	26.752103
KF cc	2.40645	1.43860	35.924783	35.877702
KCl cc	2.12075	1.47610	25.540784	25.505364

Tableau (20) - Essai II -

2/ Les termes cinétiques et à un degré moindre les potentiels étant très sensibles à l'absence de noeuds dans les fonctions atomiques (92, 35), la base utilisée dans l'essai I est défectueuse. Nous avons refait une série de calculs (essai II) avec les modifications suivantes :

- pour les halogènes : orthogonalisation des orbitales de valence sur celles des couches internes, pour tous les termes monocentriques; l'opérateur $\hat{H}^c$ /28a/ a été exprimé en utilisant l'approximation de GOEPPERT - MAYER et SKLAR (93) :

$$\hat{H}^c(1) = -\frac{\Delta}{2}(1) + \sum_g \hat{V}_g(1) \qquad / 28c /$$

avec

$$\hat{V}_g(1) = -\frac{z_g}{r_{1g}} + \sum_{i \in g} (2\hat{J}^c_i - \hat{K}^c_i) \qquad / 28d /$$

si $g = X$, et $\hat{V}_g(1) = -\frac{z'_g}{r_g}$ si $g \neq X$

Pour le chlore, les électrons (1s) dans $\hat{V}_X$ ont été localisés sur le noyau, les orbitales h_{2s} intervenant dans $\hat{J}^c_i$ et $\hat{K}^c_i$ ont été prises non orthogonales.

- pour les métaux : la base de fonctions est inchangée par rapport à l'essai I. Les termes cinétiques monocentriques sont en effet très peu affectés par suite de l'emploi d'hybrides. L'opérateur $\hat{H}^C$ utilisé est celui défini dans /28b/.

Les résultats des tableaux (20) à (22) imposent la remarque suivante :

- le gain d'énergie électronique (tableau 22)

$$\Delta E = E_{cell} - E_{ion}$$

résultant de la délocalisation de la fonction d'onde, est plus important dans l'essai II, pour le type c.f.c. que pour le c.c. Il convient de noter le rôle de l'orthogonalisation qui pour les systèmes chlorés est responsable de l'inversion :

Essai I $|\Delta E|$(c.c.) - $|\Delta E|$ (c.f.c.) >0

Essai II $|\Delta E|$(c.c.) - $|\Delta E|$ (c.f.c.) <0

La fonction ϕ^1_{A1g} de l'état fondamental présente un caractère inhabituel puisque les coefficients a_1 et b_1 sont de signes opposés pour les chlorures type c.c., Toutefois, la condition d'orthogonalité avec la fonction ϕ^2_{A1g} de l'état excité est respectée.

C - Définitions des charges électroniques :

Le caractère de ponctualité lié à la définition de charge a disparu en mécanique quantique. La notion de charge électronique d'un atome dans une molécule devient arbitraire puisqu'il est impossible de préciser où s'arrête le volume relatif à cet atome.

Tableau (21)

Fonctions moléculaires - A_{1g} et T_{1u} de l'état fondamental

Système c.f.c. - Essai II

	a (A_{1g})	b (A_{1g})	a (T_{1u})	b (T_{1u})
LiF	0.922356	0.030131	0.968719	0.203167
LiCl	0.996317	0.001044	0.901157	0.292704
NaF	0.933835	0.028645	0.975695	0.186685
NaCl	0.994269	0.001748	0.924405	0.278944
KF	0.944171	0.027275	0.986376	0.164949
KCl	0.992272	0.002561	0.945539	0.291297

Système c.c. - Essai II

	a (A_{1g})	b (A_{1g})	a (T_{1u})	b (T_{1u})
LiF	0.944649	0.018229	0.991573	0.041019
LiCl	1.026117	-0.006041	0.955841	0.079584
NaF	0.946406	0.019229	0.993960	0.036650
NaCl	1.013590	-0.003325	0.969585	0.070814
KF	0.949740	0.019754	0.998212	0.024782
KCl	1.002970	-0.000771	0.982672	0.064519

Tableau (22)

	Essai I		Essai II	
	$E_{ent}^{cfc} - E_{ion}$	$E_{ent}^{cc} - E_{ion}$	$E_{ent}^{cfc} - E_{ion}$	$E_{ent}^{cc} - E_{ion}$
LiF	-0.223095	-0.156165	-0.162703	-0.063613
NaF	-0.157737	-0.102809	-0.127490	-0.058924
KF	-0.090153	-0.058130	-0.082647	-0.047081
LiCl	-0.065237	-0.100655	-0.163381	-0.073668
NaCl	-0.050947	-0.070756	-0.128912	-0.054762
KCl	-0.039823	-0.050164	-0.095041	-0.035420

Dans E_{ent}^{cfc} et E_{ent}^{cc}, les valeurs des énergies sont celles du tableau (19)

Une telle grandeur n'ayant pas de sens physique précis, de nombreuses définitions ont été proposées.

1/ - Définition de MULLIKEN et dérivées :

Selon Mulliken (94) la charge électronique portée par un atome dans une molécule est :

$$q_r = \sum_i N(i) \left| \sum_m c_{im}^2 + \sum_{s,n} c_{im}\, c_{in}\, S_{mn} \right| \qquad / 29a /$$

Les indices m et n se réfèrent aux orbitales atomiques portées par les atomes r et s respectivement; S_{mn} est l'intégrale de recouvrement entre les fonctions m et n, N(i) le nombre d'électrons dans la $i^{ème}$ orbitale moléculaire.

Dans une telle définition, les populations de recouvrement sont réparties également entre atomes (95,96). Un tel choix semble normal lorsque le centre de gravité pour une distribution de charge $\chi_a(1)\ \chi_b(1)$ se situe approximativement à mi-distance entre les centres a et b. Ceci est le cas pour une molécule homonucléaire (système σ) mais est loin d'être réalisé si par exemple χ_a est une orbitale hybride et χ_b une fonction s ou p.

Une modification de la définition précédente (97,98) conduit à définir la charge par :

$$q_r = \sum_i N(i) \sum_r \sum_s c_{ir}\, c_{is}\, \lambda_{rs}\, S_{rs} \qquad / 29b /$$

en supposant dans ce cas chaque atome porteur d'une orbitale atomique, avec :

$$\vec{R}_{rs} = (\lambda_{rs}\, \vec{R}_{rr} + \lambda_{sr}\, \vec{R}_{ss})\, S_{rs}/2 \qquad / 29c /$$

et $\lambda_{rs} + \lambda_{sr} = 1$

Le terme $\vec{R}_{rs}$ représente l'intégrale de moment $(\chi_r \vec{r} \chi_s)$, $\vec{r}$ étant le rayon vecteur associé à l'électron considéré.

En posant $\lambda_{rs} = 1/2$, nous retrouvons la définition de MULLIKEN. Ces intégrales ont été évaluées à partir d'expressions analytiques dérivées de celles de MULLIKEN (99, 100, 101) pour les recouvrements.

- Essai I (tableau 23) - les charges sur l'halogène sont parfois supérieures à 8, ce qui est physiquement inacceptable. Avec la définition de DAUDEL, la population de l'orbitale atomique s du chlore dans l'orbitale moléculaire ϕ^1_{A1g} est supérieure à 2, la charge globale restant correcte.

- Essai II : avec la définition de MULLIKEN, mêmes problèmes que ci-dessus, avec la définition de DAUDEL.

De telles difficultés assez courantes dans l'étude des complexes moléculaires (102) ont conduit certains auteurs à proposer la définition suivante (102, 95) :

Essai I - Base non orthogonale - Coeur ponctuel
(n entiers pour le métal)

	MULLIKEN		DAUDEL		CUSACHS	
	q_X	q_M	q_X	q_M	q_X	q_M
LiF cfc	7.6488	0.0585	7.6140	0.0643	7.1873	0.1354
LiCl cfc	8.1338	-0.0223	7.9696	0.0051	7.9534	0.0078
NaF cfc	7.6842	0.0526	7.5064	0.0823	7.2952	0.1175
NaCl cfc	8.0833	-0.0139	7.9948	0.0009	7.9457	0.0091
KF cfc	7.7517	0.0414	7.6784	0.0536	7.3555	0.1074
KCl cfc	8.0514	-0.0086			7.9230	0.0128
LiF cc	8.0037	-0.0005			7.8668	0.0166_5
LiCl cc	8.2405	-0.0300			7.9794	0.0026
NaF cc	7.9851	0.0018_5			7.8839	0.0145
NaCl cc	8.1610	-0.0201			7.9781	0.0027
KF cc	8.0098	-0.0012			7.9331	0.0084
KCl cc	8.1170	-0.0141			7.9725	0.0034

Essai II - Base orthogonale - Coeur non ponctuel

	MULLIKEN		CUSACHS	
	q_X	q_M	q_X	q_M
LiF cfc	7.5419	0.0763	7.5022	0.0823
NaF cfc	7.6165	0.0639	7.5794	0.0701
KF cfc	7.7241	0.0460	7.6722	0.0546
LiCl cfc	7.2377	0.1270	6.9546	0.1742
NaCl cfc	7.3834	0.1028	7.0756	0.1541
KCl cfc	7.5105	0.0816	7.0427	0.1595_5
LiF cc	7.8072	0.0241	7.9130	0.0109
NaF cc	7.8250	0.0219	7.9289	0.0089
KF cc	7.8656	0.0168	7.9637	0.0045
LiCl cc	7.7145	0.0357	7.6842	0.0395
NaCl cc	7.7824	0.0272	7.7543	0.0307
KCl cc	7.8524	0.0184	7.8000	0.0250

Tableau (23) - Définitions des charges -

$$q_r^c = \frac{\sum_m c_{im}^2}{\sum_m c_{im}^2 + \sum_n c_{in}^2} \qquad / 29d /$$

q_r^c est la charge au sens de CUSACHS.

Dans ces divers cas, l'écoulement de charges de l'halogène vers le métal semble être surestimé, comparé à la contribution énergétique homopolaire faible.

2/ - Définition liée à la densité :

Nous pouvons déterminer la quantité d'électricité localisée autour d'un atome et contenue dans un certain volume V (97, 103) :

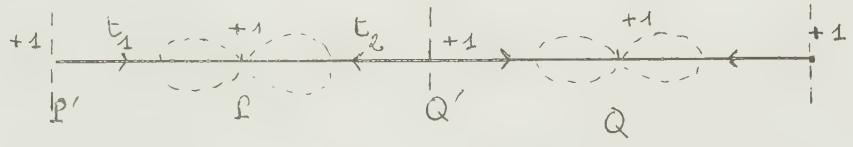
$$q_V = \int_V \Psi^*(r)\, \Psi(r)\, dV \qquad / 29e /$$

Sans avoir recours au calcul de cette intégrale, les densités électroniques des systèmes étudiés ont été comparées à celles de ions F^- et Cl^- afin de mettre en évidence les effets de la liaison chimique. La densité reste très concentrée autour de chaque halogène et est pratiquement nulle sur chaque atome de métal. Ce fait est en accord avec les valeurs de charges obtenues par GRIMLEY et les résultats expérimentaux.

II - ENERGIE DU CRISTAL

A - Exposé de la méthode

Nous allons raisonner sur un modèle de cristal linéaire constitué par des coeurs de charge +1, portant alternativement 2 (famille P) et O (famille P') électrons.



$P'Q' = R$

Plus exactement, nous supposerons la densité électronique très élevée autour de chaque famille d'éléments P, la fonction d'onde d'une cellule (P'PQ') étant :

$$\phi_i = a\,\chi_P + b\,(t^1_{P'} + t^2_{Q'}) \quad \text{avec } b << a \qquad / 30a /$$

Les termes d'interaction entre cellules voisines ($\phi_i \hat{O} \phi_j$) seront remplacés par les termes ($\chi_P \hat{O} \chi_Q$), $\hat{O}$ étant un opérateur dont nous ne précisons pas la nature.

L'énergie électronique du système complet est donné par l'expression /9c/, les indices i et j dans les sommations correspondant ici aux fonctions moléculaires de cellules différentes. Négligeant les termes d'échange dicentriques, nous obtenons :

$$E_{el} = 2 \sum_i H^C_i + \sum_i J_{ii} + 2 \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \qquad / 30b /$$

$$E_{el} = \sum_P E^{el}_{cell} + 2 \sum_P \sum_{Q' \notin P} \left(-\frac{1}{r_{Q'}}, \phi_i^2\right) + 2 \sum_P \sum_{Q \neq P} \left(-\frac{1}{r_Q}, \phi_i^2\right)$$

$$+ 2 \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \qquad / 30c /$$

L'indice P indique que la sommation porte sur les sites P au centre des diverses cellules. E^{el}_{cell} comportant les termes :

$$\left(-\frac{2}{r_{Q'}}, \phi_i^2\right) \text{ et } \left(-\frac{2}{r_{P'}}, \phi_i^2\right)$$

ceci explique les restrictions sur les indices Q' et Q dans les sommations. D'autre part,

$$\sum_{Q \neq P} \left(-\frac{1}{r_Q}, \phi_i^2\right) \simeq \sum_{Q \neq P} - J_{PQ}$$

avec :

$$(\chi_P^2, \chi_Q^2) = J_{PQ}$$

soit :

$$E_{el} = \sum_P E^{el}_{cell} + 2 \sum_P \sum_{Q' \notin P} \left(-\frac{1}{r_{Q'}}, \chi_P^2\right) \qquad / 30d /$$

L'énergie de répulsion des coeurs a pour expression :

$$E_{rep} = \frac{1}{2} \left| \sum_{P,Q} \frac{1}{r_{PQ}} + \sum_{P'Q'} \frac{1}{r_{P'Q'}} + \sum_P \sum_{Q'} \frac{1}{r_{PQ'}} + \sum_{Q'} \sum_P \frac{1}{r_{Q'P}} \right|$$

$$/ 30e /$$

ou par suite de l'équivalence des sites :

$$E_{rep} = \sum_P \sum_Q \frac{1}{r_{PQ}} + \sum_P \sum_{Q'} \frac{1}{r_{PQ'}} \qquad / 30f /$$

L'énergie du cristal est donc :

$$E = E_{el} + E_{rep}$$

Compte tenu de l'approximation :

$$\sum_{Q' \notin P} \left(-\frac{1}{r_{Q'}}, \chi_P^2\right) \simeq \sum_{Q'} \left(-\frac{1}{r_{PQ'}}\right) + \frac{2}{R}$$

et de la relation :

$$\sum_P \sum_K \frac{q_P q_K}{r_{PK}} = \sum_P \left(\sum_Q \frac{1}{r_{PQ}} - \sum_{Q'} \frac{1}{r_{PQ'}} \right)$$

avec :

$$q_P = -1 \quad , \quad q_K = 1 \quad \text{si} \quad K = Q'$$

$$q_K = -1 \quad \text{si} \quad K = Q$$

en supposant les charges ponctuelles, nous obtenons :

$$E = \sum_P E^{el}_{cell} + \sum_P \left| \left(\sum_K \frac{q_P q_K}{r_{PK}} \right) + \frac{4}{R} \right| \qquad / 30g /$$

soit pour le cristal linéaire :

$$E = N_A \left| E^{el}_{cell} - \frac{2A}{R} + \frac{4}{R} \right| \qquad / 30h /$$

Pour un cristal tridimensionnel de type MX, l'énergie totale par cellule est :

$$E_{cell} = E^{el}_{cell} - \frac{A.N}{R} + \frac{N.\nu}{R} \qquad / 30i /$$

N : nombre d'électrons par cellule, ν : coordinence.
L'énergie de la cellule dans le cristal est donc déterminée par un traitement perturbatif du premier ordre, et non variationnel (104), le potentiel perturbateur étant le champ potentiel résultant des sites chargés voisins.

B - Résultats (tableau 24)

Dans l'essai I, l'introduction des termes d'interaction en plus de E^{el}_{cell} ne permet pas, pour les systèmes chlorés, de retrouver l'accord avec l'expérience.

Dans l'essai II, les anomalies relatives à LiCl et KF dans la théorie ionique ont disparu, l'arrangement c.f.c. pour les six halogénures envisagés étant le plus stable.

Energie de la cellule dans le cristal - Essai I

	E c.f.c. (u.a.)	E c.c. (u.a.)	E cfc - E cc (1)	(2)
LiF	-29.2181	-29.1830	-0.0351	-22,012
NaF	-28.6721	-28.6449	-0.0272	-17,058
KF	-28.1690	-28.1609	-0.0081	- 5,080
LiCl	-20.0035	-20.0637	+0.0602	-37,753
NaCl	-19.7286	-19.7710	+0.0424	-26,590
KCl	-19.4452	-19.4759	+0.0307	-19,253

Energie de la cellule dans le cristal - Essai II

	E c.f.c. (u.a.)	E c.c. (u.a.)	E cfc - E cc (1)	(2)
LiF	-27.0537	-26.9864	-0.0673	-42,206
NaF	-26.5379	-26.4971	-0.0408	-25,587
KF	-26.0575	-26.0459	-0.0116	- 7,275
LiCl	-17.7875	-17.7225	-0.0650	-40,763
NaCl	-17.4923	-17.4408	-0.0515	-32,297
KCl	-17.1862	-17.1469	-0.0393	-24,646

Tableau (24)

(1) valeurs données en unités atomiques (u.a.)

(2) valeurs données en Kcal./mole.

Puisque les constantes de MADELUNG pour les deux arrangements sont très voisines : 1,7476 pour le c.f.c. et 1,7627 pour le c.c. (6), la différence de stabilité est essentiellement due à l'énergie de délocalisation des électrons à l'intérieur des cellules. La diminution régulière de la quantité

$$E_{cfc} - E_{cc}$$

pour les deux types c.f.c. et c.c. doit être reliée au rapprochement des niveaux énergétiques des atomes métalliques du lithium au potassium. Ainsi, s'explique le passage de la coordinence 6 à la coordinence 8 au-delà du potassium.

C - Critique de la méthode et des diverses approximations

Dans cette étude, les noyaux ont été supposés immobiles. L'énergie thermique a donc été négligée et les propriétés du système ont été données pour le zéro absolu de température.
De même, il n'a pas été tenu compte de l'énergie de vibration de point zéro du cristal.

Par suite de la présence d'orbitales de symétrie élevée sur le métal, toutes les intégrales n'ont pu être calculées exactement. A cause de la durée des temps de calculs, aucune minimisation des paramètres orbitaux n'a été envisagée.

D'autre part, la méthode de HARTREE-FOCK ne tient pas compte de l'énergie de corrélation coulombienne entre les électrons (92). Cependant, ceux des couches internes n'intervenant pas, l'énergie de corrélation des électrons de valence doit être très proche pour les divers systèmes et arrangements considérés.
En conséquence, les diverses valeurs :

$$\Delta E = E_{cfc} - E_{cc}$$

ne doivent pas être affectées.

CONCLUSION

-oOo-

Après les travaux de LÖWDIN, LAWSON (105) avait émis l'hypothèse qu'une étude des cristaux d'halogénures alcalins par la méthode des orbitales moléculaires et tenant compte de l'existence d'un certain degré de covalence lui semblait nécessaire. Par la suite, GRIMLEY, utilisant une base réduite pour le composé LiF, par un traitement perturbatif a mis en évidence l'existence du terme homopolaire sans pousser plus loin son étude.

A l'aide de cette méthode, le modèle proposé a permis :

- de rendre compte de la stabilité des divers édifices considérés,
- de mettre en relief le rôle des niveaux excités pour le métal par l'intermédiaire des orbitales hybrides,
- de relier le passage de la coordinence six à huit à l'utilisation d'orbitales hybrides différentes pour le métal.

Un tel modèle pourra être utilisé pour l'étude d'autres systèmes cristallins tels les oxydes et sulfures alcalino-terreux.

Les difficultés rencontrées en cours d'étude liées à des questions matérielles (limites de capacité des ordinateurs par exemple) devraient s'éliminer par la suite. Pour cette raison, des variations de distance, afin de simuler l'influence de la pression, n'ont pu être envisagées.

En conclusion, le problème de la structure des cristaux s'intégrant parfaitement dans le cadre de la théorie de l'hybridation rétablit l'unité de la structure moléculaire et cristalline souvent détruite dans les présentations classiques.

"Vu et permis d'imprimer

Marseille, le 28 juin 1974

Le Président,

F. BOREL."

BIBLIOGRAPHIE

-oOo-

1 - E. MADELUNG, Gött. Nachr. 100 (1909); 43 (1910); Physik. Z. 1,898 (1910)

2 - M. BORN, M. GOEPPERT - MAYER, Handbuch der Physik, 24 (2), 623, 2e éd., Springer-Verlag OHG : Berlin (1933)

3 - P.P. EWALD, Ann. Phys. 64, 253 (1921)

4 - J.C. SLATER, Quantum Theory of Molecules and Solids, T.111, 310, Mc. Graw-Hill : New-York (1967)

5 - Y.SAKAMOTO, J. Chem. Phys. 28, 164 (1958)

6 - F. SEITZ, Théorie moderne des Solides, Masson et Cie : Paris (1949)

7 - J. SHERMAN, Chem. Rev. 11, 93 (1932)

8 - M. BORN, J.E. MAYER, Z. Physik, 75, 1 (1932)

9 - W.E. BLEICK, J. MAYER, J. Chem. phys. 2, 252 (1934)

10 - J.E. MAYER, J. Chem. Phys. 1, 270 (1933); 1, 327 (1933)

11 - L. PAULING, The Nature of chemical Bond, Cornell University Press, ITHACA : New-York (1960)

12 - M.R. VUKCEVICH, Phys. Stat. Sol. (b) 47, 99 (1971)

13 - R.W.G. WYCKOFF, Crystal Structures, T.1. Interscience Pub. 2é éd. (1963)

14 - A. JULG, Chimie Théorique, DUNOD (1964)

15 - L. BRILLOUIN, Compt. rend. 191, 198, 292 (1930)

16 - E. WIGNER, F. SEITZ, Phys. rev. 43, 804 (1933); 46,509 (1934)

17 - E. WIGNER, Phys. rev. 46, 1002 (1934)

18 - E.A. HYLLERAAS, Z. Physik, 63, 771 (1930)

19 - R. LANDSHOFF, Z. Physik, 102, 201 (1936); Phys. rev. 52, 246 (1937)

20 - V. FOCK, M. PETRASHEN, Phys. Z. Sowetj. 6, 368 (1934); 8, 547 (1935)

21 - D.R. HARTREE, W. HARTREE, Proc.Roy.Soc. A 156, 45 (1936)

22 - P.O. LÖWDIN, Thèse, Uppsala (Almqvist et Wiksells) 1948; Phil.Mag. S 5 (17), 1 (1956)

23 - J.L. CALAIS, J. VALLIN, K.M. MANSIKKA, Ark. Fys. 34, 199 (1967)

24 - L. JANSEN, Advances in Quantum Chemistry (P.O. LÖWDIN, ed.)T.2,119 Acad. Press : New-York (1965)

25 - N.F. MOTT, R.W. GURNEY, Electronic processes in ionic crystals, Clarendon Press (1940)

26 - T.B. GRIMLEY, Proc. Phys. Soc. (London) 70A, 123 (1957)

27 - H.C. KUHN, Atomic Spectra. Longmans (1934)

28 - C.E. MOORE, Atomic Energy Levels, T.I et II, Nat. Bur. Stand., Circular 467 (1949, 1952)

29 - H.A. SKINNER, H.O. PRITCHARD, Trans. Far. Soc. 49, 1254 (1953)

30 - D.S. SCHONLAND, La symétrie moléculaire, Gauthier-Villars (1971)

31 - J.C. EISENSTEIN, J. Chem. Phys. 25, 142 (1956)

32 - J.H. MACEK, G.H. DUFFEY, J. Chem. Phys. 34, 682 (1961)

33 - G.H. DUFFEY, J. Chem. Phys. 18, 510 (1950)

34 - A. JULG, O. JULG, Exercices de Chimie quantique, DUNOD (1967)

35 - A.B.F. DUNCAN, J. Chem. Phys. 20, 951 (1952)

36 - J.P. DAHL, C.J. BALLHAUSEN, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, n° 5 (1961)

37 - J.C. SLATER, Phys. rev. 34, 1293 (1929)

38 - P. OFFENHARTZ, Atomic and Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill: New-York (1970)

39 - C.C.J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)

40 - E.O. STEINBORN, K. RUEDENBERG, Advances in Quantum chemistry, (P.O. LÖWDIN, éd.) T.7,1,Acad. Press, New-York (1973)

41 - V. FOCK, M. PETRASHEN, Phys. Z. Sovietj. 6, 368 (1934)

42 - L. BRILLOUIN, Act. Sc. Ind. 159 (1934)

43 - J.C. SLATER, Phys. Rev. 36, 57 (1930)

44 - E. CLEMENTI, Tables of Atomic Functions, IBM J. Res. Dev. Supp. 9, 2 (1965)

45 - C.C.J. ROOTHAN, M. SYNECK, A. RAINIS, Phys. Rev. 141, 174 (1966)

46 - R. WATSON, A.J. FREEMAN, Phys. rev. 124, 1117 (1961)

47 - S.F. BOYS, Proc. Roy. Soc. A200, 542 (1950)

48 - S.F. BOYS, D.J. ALLISON, N.C. HANDY, Mol. Phys. 26 (3), 715 (1973)

49 - K. RUEDENBERG, R.C. RAFFENETTI, J. Chem. Phys. 59, 5978 (1973)

50 - J.C. PHILLIPS, Phys. rev. 112, 685 (1958)

51 - J.C. PHILLIPS, L.KLEINMAN, Phys. rev. 116,287 (1959);118,1153 (1960)

52 - L. SZASZ, G.Mc GINN, J. Chem. Phys. 47, 3495 (1967)

53 - L. SZASZ, G. Mc GINN, J. Chem. Phys. 42, 2363 (1963)

54 - R. Mc WEENY, Proc. Roy. Soc. A223, 306 (1964)

55 - R.G. PARR, P.G. LYKOS, F.O. ELLISON, J. Chem. Phys. 24,1106 (1956)

56 - R.G. PARR, P.G. LYKOS, J. Chem. Phys. 24, 1166 (1956)

57 - F. MARINELLI, Int. J. Quant. Chem. 7,109 (1973)

58 - J.C. SLATER, Theory of Atomic Structure, T.1, Mc Graw-Hill, New-York (1960)

59 - Th. VOGEL, C- Physique Mathématique, T.II Edit. CNRS (1953)

60 - D.R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. 24,89,111 (1928)
Proc. Roy. Soc.(London) A143, 506 (1934)

61 - D.R. HARTREE, W. HARTREE, Proc. Roy. Soc. A151, 96 (1935)
A156, 45 (1936)
A166,450 (1938)
A193,299 (1948)

62 - F.W. BROWN, Phys. Rev. 44, 214 (1933)

63 - P. GOMBAS, R. GASPAR, Acta Phys. Hung. I,317 (1952)

64 - W.E. DUNCANSON, C.A. COULSON, Proc. Roy. Soc. (Edinburgh) 62,37(1944)

65 - A. TUBIS, Phys. rev. 102, 1049 (1956)

66 - H. EYRING, J. WALTER, G.E. KIMBALL, Quantum Chemistry, Wiley-Sons : New-York (1944)

67 - G. BURNS, J. Chem. Phys. 41, 1521 (1964)

68 - E. CLEMENTI, D.L. RAIMONDI, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)

69 - E. MAGORI, Zs. OZOROCZY, Acta Phys. Hung. 25, 127 (1968)

70 - P. GOMBAS, L. PORRO, J. Chem. Phys. 49, 2865 (1968)

71 - P. GOMBAS, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 8, 157 (1967)

72 - D.R. HARTREE, W. HARTREE, Proc. Roy. Soc. (London) A164, 167 (1938)

73 - A.S. DOUGLAS, Porc. Camb. Phil. Soc. 52, 687 (1956)

74 - L. BIERMANN, K. LÜBECK, Z. Astrophys. 22, 157 (1943); 25, 325 (1948)

75 - B. MISHRA, Proc. Camb. Phil. Soc. 48, 511 (1952)

76 - R.E. WATSON, Technical Report n°12, Solid State and Molecular Theory Group (M.I.T.) 1959

77 - D.R. HARTREE, W. HARTREE, M.F. MANNINGS, Phys. rev.60, 857 (1941)

78 - C.C.J. ROOTHAAN, L.M. SACHS, A.W. WEISS, Rev. Mod. Phys. 32,186 (1960)

79 - V. FOCK, M. PETRASHEN, Phys. Z. Sovietj. 8, 554 (1935)

80 - D.R. HARTREE, W. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. 34, 550 (1938)

81 - Y. ÖHRN, R. Mc. WEENY, Research Report, Quantum Chemistry Group n°60 (1961)

82 - N.W. BAZLEY, D.W. FOX, Rev. Mod. Phys. 35, 712 (1963)

83 - P. JENNINGS, E.B. WILSON Jr., J. Chem. Phys. 47, 2130 (1967)

84 - A. ALLOUCHE, Thèse de Doctorat de spécialité, Marseille, 1973

85 - F. PROSSER, C.H. BLANCHARD, J. Chem. Phys. 36, 1112,(1962)

86 - H.J. SILVERSTONE, J. Chem. Phys. 45, 4337 (1966); 46, 4377 (1967)

87 - F.A. COTTON, L. LEIFER, J.R. LETO, J. Chem. Phys. 28, 364 (1958)

88 - A.C. WAHL, R.H. LAND, J. Chem. Phys. 50, 4725 (1969),
Int. J. Quant. Chem. IS, 375 (1967)

89 - F.J. CORBATO, A.C. SWITENDICK, Methods in Computational Physics
(B.Alder, S.Fernbach, M. Rotenberg, ed.)2, 155,
Acad. Press : New-York (1963)

90 - P.O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. 21, 374 (1953)

91 - R.S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. 46, 497, 675 (1949)

92 - J.C. SIMON, Thèse ès-sciences physiques, Marseille, 1970

93 - M. GOEPPERT - MAYER, A.L. SKLAR, J. Chem. Phys. 6, 645 (1938)

94 - R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 23, 1883 (1955)

95 - E.W. STOUT Jr., P. POLITZER, Theoret. Chim. Acta (Berlin), 12,379 (1968)

96 - G. BERTHIER, Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine, Coll. Int. C.N.R.S. , N° 195, 49 (CNRS éd.) 1971

97 - R. DAUDEL, A. LAFORGUE, C. VROELANT, J. Chim. Phys. 49,545 (1952)

98 - C.A. COULSON, Trans. Far. Soc. 38, 453 (1942)

99 - R.C. SAHNI, Trans. Far. Soc. 49, 1246 (1953)

100 - R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. et H. ORLOFF, J. Chem. Phys. 17,1248 (1949)

101 - D.P. CRAIG, A. MACCOLL, R.S. NYHOLM, L.E. ORGEL, L.E. SUTTON, J. Chem. Soc. 1, 354 (1954)

102 - P. ROS, G.C.A. SCHUIT, Theoret. Chim. Acta, 4, 1 (1966)

103 - P. POLITZER, R.R. HARRIS, J. Am. Chem. Soc. 92, 6451 (1970)

104 - S. FLODMARK, Arkiv för Fys. 14 (33), 513 (1959)

105 - A.W. LAWSON, Solids under pressure, (W. PAUL, D.M. WARSCHAUER, éd.) Mc Graw-Hill : New-York (1963)

TABLE DES MATIERES

-oOo-

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - CHOIX DE LA CELLULE DE BASE POUR UN CRISTAL MX	
I - Introduction	6
II - Extension de la base	7
III - Schémas de base	8
A. Système type c.f.c.	8
B. Système type c.c.	8
C. Détermination des orbitales hybrides t du métal	9
D. Remarque	12
IV - Détermination des fonctions d'onde moléculaires	12
V - Méthode de calcul	15
A. Théorie générale	15
B. Détail des calculs.	18
CHAPITRE II - DETERMINATION DES FONCTIONS ATOMIQUES DE BASE.	
I - Généralités	19
II - Détermination des orbitales de valence	21
A. Introduction	21
B. Les atomes alcalins et leur série isoélectronique	22
1 - Exposé de la méthode	23
2 - Choix de la base pour l'électron de valence	24
3 - Fonctions de base pour les électrons du coeur	26
4 - Résultats	27
5 - Expression simplifiée de la base de fonctions atomiques.	44
C. Les atomes d'halogénes	47
CHAPITRE III - ENERGIE ELECTRONIQUE CELLULAIRE - ENERGIE DU CRISTAL	
I - Energie électronique cellulaire	48
A. Evaluation des intégrales	48
1 - Intégrales à n non entier	48
2 - Intégrales à n entier	51

Pages

B. Energie électronique 52

1 - Les électrons des couches internes 52

2 - Les termes cinétiques 56

C. Définition des charges électroniques 57

1 - Définition de MULLIKEN et dérivées 59

2 - Définition liée à la densité 61

II - Energie du cristal 62

A. Exposé de la méthode 62

B. Résultats 64

C. Critique de la méthode et des diverses approximations 66

CONCLUSION 67

BIBLIOGRAPHIE 68